

Untersuchungen von ferrocen-dotierten Propenflammen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Susanne Staude
aus
Frankfurt / Main

Referent: Prof. Dr. Burak Atakan
Koreferntin: Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Duisburg-Essen in der Zeit von Oktober 2006 bis Oktober 2010, die ich sehr genossen habe.

Mein besonderer Dank dafür geht an Univ.-Professor Dr. rer. nat. habil. Burak Atakan, der mir das Vertrauen entgegengebracht hat, dieses Thema bearbeiten zu können, und mir somit den Wiedereinstieg in die Forschung ermöglicht hat. Geduldig hat er meine vielen Fragen beantwortet, mich bei Schwierigkeiten unterstützt und meinen Forschergeist geweckt.

Dr. Ulf Bergmann danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor, insbesondere für die Konstruktion der neuen Brennkammer und die Hilfe bei den Arbeiten mit den Lasern. Gemeinsam mit Dr. Kuo Tian hat er mich in das Arbeiten im Labor eingeführt, gemeinsam mit ihm hatte ich viel Spaß bei der Arbeit.

Christopher Eckert danke ich für die produktiven Diskussionen über Messergebnisse und hilfreichen Anregungen bei Programmierschwierigkeiten. Die gute Atmosphäre in unserem Büro, gemeinsam mit Abdelkader Nebatti, war ein wesentlicher Beitrag zu meiner Freude an der Arbeit am Lehrstuhl.

Bei Dr. Johannes Heinze vom DLR in Köln möchte ich mich für seine Zeit bedanken, die er in meine Arbeit investiert hat, indem er mir sein Programm zur Anpassung von LIF Spektren ausführlich erklärt hat und mir dabei gleichzeitig sehr viel über die Methode selbst beigebracht hat.

Bei technischen, elektronischen, chemischen und IT Problemen standen mir Manfred Richter und Andreas Görnt immer freundlich zur Seite.

Die Python-Programme zur Auswertung der Messdaten wurden zu einem erheblichen Teil von den Studierenden Pascalis Maggoutas und Tiffany Burges geschrieben, die mich auch bei den Messungen unterstützt haben. Valerius Vinzek war ebenfalls sehr produktiv im Labor für mich.

Auch alle anderen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik haben mich bei meinen Arbeiten unterstützt und zu einer sehr lehrreichen Zeit für mich beigetragen.

My husband, Barry Rankin, was a continuous source of support and encouragement during my time working on this research. I thank him for his patience, especially in the last months, and his never faltering belief in me. He is my source of strength.

Meine Kinder Luca, Siobhan und Alec haben mich nie vergessen lassen, dass die Wissenschaft nur ein Teil des Lebens ist, und somit danke ich ihnen für die konsequente Sicherstellung einer Balance während dieser Zeit.

Vielen Dank.

Zusammenfassung

Seit einiger Zeit besteht ein erneutes Interesse an dem Einfluss eisenhaltiger Additive, wie z.B. Ferrocen, auf das Verhalten von Flammen. Diese Additive werden als Brandschutzmittel untersucht, haben einen Einfluss auf die Rußbildung in der Flamme und werden insbesondere in jüngster Zeit als Vorläufer für die Flammensynthese von Eisennanopartikeln eingesetzt sowie als Katalysator für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren aus Flammen untersucht. Trotzdem ist der Einfluss von Eisen auf die Flammenchemie noch nicht vollständig verstanden. In der Literatur werden Reaktionsmechanismen für Eisen in Flammen vorgeschlagen, bisher fehlten jedoch Konzentrationsmessungen von Eisen und eisenhaltigen Spezies sowie Verläufe der Flammentemperatur, die notwendig sind, um die Modelle zu validieren und weiterzuentwickeln.

Das Ziel dieser Arbeit war Daten für diese Validierung zur Verfügung zu stellen. Hierfür wurden laminare, vorgemischte Propen/Sauerstoff/Argon-Flammen bei 70 mbar mit unterschiedlichen Ferrocenkonzentrationen im Brenngas und einer Reihe von Stöchiometrien untersucht. Zudem wurden Flammensimulationen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Messungen verglichen.

Zunächst wurden Messungen mit einem Molekularstrahl-Massenspektrometer durchgeführt. Anhand von Konzentrationsverläufen der Majoritätenspezies sowie einiger Intermediate konnte eine Verringerung der Flammengeschwindigkeit aufgrund des Ferrocens nachgewiesen werden. Zudem wurde gezeigt, dass die Dotierung von brennstoffreichen Flammen mit Ferrocen auch einen Einfluss auf Intermediate hat, die für die Rußbildung relevant sind. Mit dieser Methode konnten keine Konzentrationen von Eisen oder eisenhaltigen Spezies gemessen werden, da Eisen bzw. Eisenoxide an der Probeentnahmedüse kondensiert sind, was ihre Konzentration in der Gasphase bis unterhalb der Nachweisgrenze reduziert hat. Komplexe Gleichgewichtsberechnungen stützen diese These.

Flammentemperaturen wurden mit OH Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) gemessen.

Der Einfluss von Ferrocen auf die Flammentemperatur hat sich sowohl bei den Messungen als auch bei den Modellierungen als minimal erwiesen, nur bei $\phi = 1,25$ war eine leichte Erhöhung der Flammentemperatur durch Ferrocenzugabe zu erkennen. Die gemessenen Flammentemperaturen liegen 100 - 250 K unterhalb der adiabaten Flammentemperatur. Die in der Simulation berechneten Flammentemperaturen lag bei allen Flammen rund 450 K unter den Messwerten. Der Grund hierfür wird in der vom Mechanismus inkorrekt wiedergegebenen Flammengeschwindigkeit vermutet. Systematische Fehler in den LIF-Messungen konnten weitestgehend ausgeschlossen werden.

Eisenatomkonzentrationen wurden ebenfalls mit LIF gemessen. Die Ergebnisse zeigen den Einfluss der Stöchiometrie auf die Eisenatomkonzentrationen, der auch vom Modell reproduziert wird. Der Großteil des in Form von Ferrocen zugegebenen Eisens existiert in der Flamme als atomares Eisen. Je höher der Sauerstoffanteil in der Gas Mischung ist, desto mehr FeO wird gebildet und die Eisenatomkonzentration wird geringer. Der Effekt unterschiedlicher Ferrocendotierungen auf die Eisenkonzentrationsverläufe konnte mit der hier verwendeten Methode nur bedingt gezeigt werden. Auf der Basis der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Messung von geringen Eisenatomkonzentrationen werden Anregungen für zukünftige Versuche gegeben.

Abstract

There has been a renewed interest of late in the influence of iron containing additives like ferrocene on the behavior of flames. These additives are investigated as flame inhibitors and also have an influence on the soot formation in flames. Latest interest is moving towards ferrocene as precursor for the flame synthesis of iron nano particles or as a catalyst for the synthesis of carbon nano tubes. However, the effect of iron on the flame chemistry is still not fully understood. Reaction mechanisms for iron in flames are discussed in the literature, but so far there have not been systematic measurements of iron concentration and flame temperature measurements to validate and develop the models.

The aim of this work was to supply data for this validation of the model. For this purpose, laminar premixed propene/oxygen/argon flames at 70 mbar were investigated. Both, ferrocene concentration and stoichiometry were varied to study the effects. In addition, measurements without ferrocene addition were carried out and the flames were modelled for comparison.

Initially, measurements using molecular beam mass spectrometry were undertaken. Concentration profiles of the major flame species as well as some intermediates showed the expected effect of flame retardation due to ferrocene. Also, it was shown that ferrocene affects the concentrations of some of the flame intermediates that play an important role in the formation of soot. However, it was not possible to detect any atomic iron or other iron containing species with this method. This was due to the fact that iron and iron oxides condensed on the nozzle used to extract the molecular beam. The result of this was, that the concentration of iron species in the gas phase was below the sensitivity of the instrument. Complex equilibrium calculations support this hypothesis.

OH laser induced fluorescence (LIF) was used to measure flame temperatures. The influence of ferrocene on the flame temperature proved to be minimal both in the measurement and in the simulation. Only in the fuel rich flame did the temperature

increase slightly due to the addition of ferrocene. The measured flame temperatures were 100 - 250 K below the adiabatic flame temperature. The calculated flame temperatures were around 450 K below the measurements. It is assumed that the reason for this lies in the incorrect modelling of the flame speed. Systematic errors in the LIF measurements were avoided.

Iron atom concentrations were also measured using LIF. The results show the influence of the stoichiometry on the iron atom concentration, which is also reproduced by the model. The majority of the iron that is added to the gas mixture will exist as atomic iron in the flame. As more oxygen becomes available in leaner flames, iron will tend to form more FeO so that the iron atom concentration decreases. The effect of varying the ferrocene doping of the flame on the iron atom concentration profiles was difficult to investigate with the measurement method that was used here. On the basis of the experimental difficulties that were encountered some thoughts are presented for future studies.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Additive in Flammen	4
2.1. Effekt von Inhibitoren	5
2.2. Laminare Vormischflammen	6
3. Modellierung von Flammenprozessen	11
3.1. Gleichgewichtsberechnungen	11
3.2. 1-D Flammenmodellierung	15
3.2.1. Chemische Reaktionen	17
4. Experimentelle Untersuchungen von Verbrennungsprozessen	21
4.1. Massenspektrometrie	22
4.2. Laserinduzierte Fluoreszenz	27
4.2.1. Temperaturmessung mit OH-LIF	33
4.2.2. Konzentrationsmessung mit LIF	35
5. Versuchsaufbau und Datenauswertung	39
5.1. Brennkammer und Flamme	39
5.2. Molekularstrahl-Massenspektrometer	43
5.3. LIF-Messungen	46
5.4. Auswertung der LIF-Daten	49
6. Ergebnisse und Diskussion	55
6.1. Massenspektrometer	56
6.2. Gleichgewichtsberechnungen	61
6.3. Temperaturmessungen	66
6.4. Eisenatomkonzentrationen	78

7. Zusammenfassung und Ausblick	86
Literaturverzeichnis	89
Literaturverzeichnis	89
A. Reaktionsmechanismus	99
B. Eingabedatei für die Gleichgewichtsberechnungen	159

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung einer eindimensionalen laminaren Vormischflamme auf einem Sinterbrenner	7
2.2. Temperatur- und Konzentrationsverläufe in einer laminaren Vormischflamme	9
4.1. Schematische Darstellung eines Molekularstrahlmassenspektrometers . .	23
4.2. Typisches Flugzeitspektrum aus dem Abgas einer brennstoffreichen Propen/Sauerstoff/Argonflamme ($\phi = 2,3$)	26
4.3. Prinzip der Laser induzierten Fluoreszenz am schematischen Energieniveaudiagramm für das OH-Radikal (v'' bezeichnet die Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand, v' die im angeregten Zustand. Die dünneren Linien repräsentieren die Rotationszustände.)	27
4.4. Einfaches Zwei-Niveau-Modell zur Beschreibung der Prozesse im LIF (nach [1])	30
4.5. Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der eingestrahnten Laserintensität	31
4.6. Simulierte OH-LIF Anregungsspektren für Temperaturen von 1000 K und 3000 K (simuliert mit LIFBASE für 70mbar). Die Abhängigkeit des Spektrums von der Temperatur ist deutlich zu erkennen.	34
4.7. Schematische Darstellung der Absorptionsmethode zur Messung von Eisenatomkonzentrationen	36
4.8. Fluoreszenz nach der Einstrahlung von links (<i>vor</i>) und von rechts (<i>rück</i>) (links), sowie das resultierende Verhältnis $R(x)$ und dessen natürlicher Logarithmus (rechts). Die Graphen basieren auf modellierten Daten. . .	37
5.1. Brenner mit Quarzrohr zur Stabilisierung der Flamme bei Massenspektrometer-Messungen	39
5.2. Aufbau der Brennkammer	40

5.3.	Gemessene und berechnete Masse an verdampftem Ferrocen bei unterschiedlichen Verdampfertemperaturen ($p_{\text{Verdampfer}} = 920 \text{ hPa}$, $\dot{V}_{\text{Ar}} = 0,948 \text{ slm}$, gemittelt über 20 min)	43
5.4.	Versuchsaufbau für Messungen mit dem Molekularstrahl-Massenspektrometer	44
5.5.	MBMS Peaks von Ar und C_3H_4 mit angepassten Gaussfunktionen	46
5.6.	Versuchsaufbau für LIF-Messungen	47
5.7.	Gewählte Übergänge für OH-LIF Temperaturmessungen (LIFBASE Simulation bei 2500 K)	48
5.8.	Aufnahme der Fluoreszenz bei 282,67 nm	50
5.9.	Vergleich von gemessenem (grau gestrichelte Linie) und angepasstem OH-Spektrum (angepasste Temperatur: 2543 K). Im unteren Teil der Abbildung sind die Residuen aufgetragen.	51
5.10.	OH-LIF Spektrum einer Flamme mit Ferrocenabgabe und resultierenden Spektrum nach Abzug einer angepassten Gaussfunktion an der Linie, die nicht zum OH-Spektrum gehört.	52
5.11.	Absorption entlang der x -Richtung (vor) und gespiegelt um die Flammenmittelachse (rück) (a) und der resultierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit angepasster Gerade (b)	53
5.12.	Gemessene Eisenlinie bei 296,69 nm (33705 cm^{-1}) (Symbole) und angepasste Gaussfunktion (Linie)	53
6.1.	Konzentrationsprofile der Majoritätenspezies einer brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 2,3$) (Linien: Simulation, Symbole: Messung; weiß: ohne Ferrocen, schwarz: mit 42 ppm Ferrocen). Der Effekt von Ferrocen in der Simulation ist so gering, dass die Profile in den Graphen nicht zu unterscheiden sind.	56
6.2.	Effekt unterschiedlicher Temperaturprofile auf modellierte Konzentrationsprofile im Vergleich mit den Messungen aus Abb. 6.1 ($\varphi = 2,3$) (durchgezogen: Simulation mit gemessenem Temperaturprofil, gestrichelt: Simulation mit berechnetem Temperaturprofil, Symbole: Messungen ohne Ferrocen)	58
6.3.	Konzentrationsverläufe von Flammenintermediaten einer brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 2,3$) mit und ohne Zugabe von 42 ppm Ferrocen	58
6.4.	Massenspektrum mit 42 ppm Ferrocen (oben: mit Flamme ($\varphi = 1,0$), unten: ohne Flamme)	60

6.5. Quarzdüse zur Molekularstrahlextraktion nach Versuchen mit Ferro-	
cen dotierten Flammen. Die rot-braune Farbe deutet auf eisenhaltige	
Ablagerungen hin.	61
6.6. Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht	
für eine brennstoffreiche Mischung ($\varphi = 2, 3$) (dünn: 30 hPa, gestrichelt:	
200 hPa, dick: 1 bar)	63
6.7. Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht	
für eine stöchiometrische Mischung ($\varphi = 1, 0$) (dünn: 30 hPa, gestri-	
chelt: 200 hPa, dick: 1 bar)	63
6.8. Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht	
für eine magere Mischung ($\varphi = 0, 37$) (dünn: 30 hPa, gestrichelt: 200	
hPa, dick: 1 bar)	64
6.9. Maximale Temperatur der kondensierten Phasen von Eisen (dünn: $\varphi =$	
0, 37, gestrichelt: $\varphi = 1, 0$, dick: $\varphi = 2, 31$)	65
6.10. OH Anregungsspektren für die vier untersuchten Stöchiometrien 5 mm	
vom Brenner entfernt.	67
6.11. Vergleich der OH-Profile in Flammen unterschiedlicher Stöchiometrie	
($\varphi = 1$ (gestrichelt), $\varphi = 1, 25$ (Punkte) und $\varphi = 2, 3$ (durchgezogen)) .	67
6.12. Gemessene und berechnete Temperaturprofile der brennstoffreichen ($\varphi =$	
1, 25) Flamme (gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt:	
mit Ferrocen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Tempera-	
turverlauf über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der	
Temperaturskala.	69
6.13. Gemessene und berechnete Temperaturprofile der stöchiometrischen Flam-	
me (gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt: mit Ferro-	
cen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Temperaturverlauf	
über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der Tempera-	
turskala.	70
6.14. Gemessene und berechnete Temperaturprofile der stöchiometrischen Flam-	
me ($\varphi = 0, 75$)(gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt:	
mit Ferrocen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Tempera-	
turverlauf über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der	
Temperaturskala.	70
6.15. Verlauf der Fluoreszenz entlang der Laserachse, Vergleich der drei Li-	
nien $R_1(14)$, $R_2(13)$ und $P_1(2)$	72

6.16. Vergleich des gemessenen Temperaturprofils einer laminaren Brenner stabilisierten Flamme von Hartlieb et al. ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\phi = 2,3, 50$ hPa, $x_{\text{Ar}} = 0,25$) mit eigener Modellierung bei gleichen Bedingungen. (Symbole: Messung mit NO-LIF, Linie: Simulation)	75
6.17. Gemessene Fluoreszenz entlang des Flammenquerschnitts für eine stöchiometrische Flamme mit unterschiedlicher Ferrocendotierung. Millimeterangaben beziehen sich auf den Abstand vom Brenner. (hell: Fluoreszenz nach Korrektur für Laserintensität, dunkel: geglättete Fluoreszenz)	78
6.18. Eisenatomkonzentrationen in der mageren Flamme ($\varphi = 0,75$)	79
6.19. Eisenatomkonzentrationen in der stöchiometrischen Flamme	80
6.20. Eisenatomkonzentrationen in der brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 1,25$)	80
6.21. Modellierung der Haupteisenspezies in der Flamme (offene Symbole: Konzentrationen im Gleichgewicht bei gleicher Temperatur)	81
6.22. Gemessene Fluoreszenz entlang des eingestrahlten Laserstrahls bei 28 ppm Ferrocenzugabe (9 mm über der Brenneroberfläche) und der resultierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit angepasster Gerade	83
6.23. Gemessene Fluoreszenz entlang des eingestrahlten Lasers bei 95 ppm und 64 ppm Ferrocenzugabe (9 mm über der Brenneroberfläche) und der resultierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit angepasster Gerade	84

Tabellenverzeichnis

5.1. Übersicht über die untersuchten Flammen	42
5.2. Ferrocen-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verdampfertemperatur ($\dot{V}_{Ar} = 0,948$ slm, $T_{Ar} = 298$ K, $p_{Verdampfer} = 70$ hPa, $\dot{V}_{gesamt} = 3,794$ slm)	42
5.3. Einstellungen des Massenspektrometers	44
6.1. Gemessene und berechnete Flammentemperaturen (Maximum)	74

1. Einleitung

Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen deckt nach wie vor über 90% des globalen Energiebedarfs [2], was sich trotz der damit einhergehenden Probleme nur sehr langsam zugunsten von regenerativen Energien ändern wird. Obwohl schon seit vielen Jahrzehnten intensiv auf dem Bereich der Verbrennung geforscht wird, sind viele der komplexen Prozesse, die die Verbrennung steuern und beeinflussen, bis heute nicht vollständig verstanden. Insbesondere das Zusammenspiel von Strömungsfeldern, die in der technischen Anwendung oft turbulent sind, mit der großen Anzahl an chemischen Reaktionen, die einen Verbrennungsvorgang ausmachen, ist nach wie vor schwierig zu beschreiben. Allerdings sind die Anforderung an technische Verbrennungsprozesse in Bezug auf den Schadstoffausstoß und, mit Hinblick auf die Problematik der globalen Erderwärmung sowie steigender Ölpreise, auf die Effizienz inzwischen so hoch, dass ein detailliertes Wissen der beteiligten Prozesse notwendig ist, um diese Anforderungen zu erfüllen.

Vielfach werden Additive dem Brennstoff zugesetzt, um den Verbrennungsprozess zu optimieren; zum Beispiel zur Förderung der vollständigen Verbrennung und Verminderung von Rußbildung, zum Schutz der Motoren- bzw. Brennerkomponenten oder als Antiklopffmittel für Otto-Kraftstoffe. Auch hier basierten erste Additiventwicklungen auf empirischen Studien, und erst in der letzten Zeit wurden neue Zusatzstoffe auf der Basis eines grundlegenden Verständnisses des Verbrennungsprozesses gezielt entwickelt. Der Zusatz von Additiven führt meistens zu einer Veränderung der chemischen Reaktionen, die während der Verbrennung stattfinden. Um den Effekt von Additiven zu verstehen (und damit auch voraussagen zu können), müssen demnach die Reaktionen mit und ohne Additiv bekannt sein. Nach wie vor sind viele an der Verbrennung beteiligte chemische Reaktionen nur unvollständig charakterisiert und der detaillierte Einfluss von Additiven ist demnach vielfach noch wenig bekannt.

Diese Arbeit untersucht den Effekt von Eisenadditiven, in erster Linie Ferrocen (Dicyclopentadienyleisen), auf laminare, vorgemischte Propen/Sauerstoff/Argon Niederdruck-

Flammen. Eisenhaltige Verbindungen wie Ferrocen oder auch Eisenpentacarbonyl haben einen starken Effekt auf Flammen. Bereits in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts haben Wagner et al. [3, 4] herausgefunden, dass Eisenpentacarbonyl ein sehr effektiver Flammeninhibitor ist und einen deutlich größeren Einfluss auf die Flammengeschwindigkeit von vorgemischten Flammen hat, als die bisher verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe wie z.B. CF_3Br . Mit dem weitestgehenden Verbot von Halonen Mitte der neunziger Jahre kam ein erneutes Interesse an Ferrocen und Eisenpentacarbonyl als Brandschutzmittel auf [5, 6, 7, 8]. Auch als Brennstoffadditiv wird Ferrocen verwendet [9]; einerseits zur Regulierung der Flammengeschwindigkeit (als Ersatz für das inzwischen verbotene Tetraethylblei), andererseits wird es auch diskutiert zur Reduzierung der Rußbildung [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Ritrievi et al. [13] schlossen aus ihren Untersuchungen an Ferrocen dotierten Flammen, dass die Eisenzugabe die Rußbildung früh in der Flamme fördert, indem Eisenoxidpartikel als Kondensationskern für die anschließende Rußbildung zur Verfügung stehen (s.a. [15]). Kasper et al. [11] haben diesen Effekt bestätigt und zusätzlich gezeigt, dass die Rußpartikel bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff im weiteren Verlauf der Flamme fast vollständig wieder abbrennen, so dass der Rußausstoß durch die Ferrocenzugabe reduziert wird. Kim et al. [10] haben eine Verringerung der Rußemissionen in vorgemischten Ethin- und Methan-Flammen aufgrund von Ferrocenzugabe festgestellt und Zhang et al. [14] kamen zu ähnlichen Ergebnissen für nicht vorgemischte Ethen-Flammen. Allerdings wurde der Effekt von Ferrocen auf Aromaten und ihre Vorläufer (wie z.B. C_3H_3 , C_5H_5 oder C_6H_6), die wiederum die Gasphasenvorläufer von Rußpartikeln sind, bisher nur in einer theoretischen Arbeit von Babushok et al. [16] untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Zugabe von Eisen in vorgemischten Propanflammen die Konzentration von Benzen und wichtigen Vorläufern wie C_3H_3 und C_5H_5 deutlich erhöht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erste Messungen von Konzentrationsverläufen dieser Flammenintermediate in Ferrocen dotierten und undotierten Propan Flammen durchgeführt.

In den letzten Jahren wurden eisenhaltige Verbindungen zur Synthese von Nanopartikeln, unter anderem auch in Flammenreaktoren, verwendet [17, 18, 19, 20]. Eisen-nanopartikel sind für eine Reihe von industriellen Anwendungen von Interesse, insbesondere als Katalysatoren aufgrund ihres vorteilhaften Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen [21, 22]. Eisenhaltige Partikel sind allerdings auch oft ungewollte Nebenprodukte technischer Verbrennung; das Eisen gelangt dann meist durch Abrieb in die Flamme [23]. Die dadurch resultierenden Partikel stehen in Verdacht gesund-

heitschädlich zu sein und so werden auch zur Untersuchung der Effekte auf den menschlichen Körper Eisennanopartikel gezielt produziert [24]. Bisherige Arbeiten, die sich mit dem Effekt von Eisenverbindungen auf die Flammenchemie beschäftigen, haben Flammengeschwindigkeiten [25], Zündverzugszeiten [26, 27] und Eisenpartikel [28, 29] experimentell untersucht. Außerdem wurden umfangreiche Reaktionsmechanismen von Eisen in Flammen vorgeschlagen [5, 21, 30] und mit Flammengeschwindigkeiten abgeglichen. Was bisher fehlte, waren Messungen von atomaren Eisenkonzentrationen, an denen einerseits die Modelle verifiziert werden können, die aber andererseits auch helfen, die Bildung von Eisennanopartikeln besser zu verstehen und somit auch besser steuern zu können. Indem in der vorliegenden Arbeit erstmals Eisenatomkonzentrationen systematisch für eine Reihe von Stöchiometrien und Additivkonzentrationen gemessen wurde, soll angefangen werden, diese Lücke zu füllen, wobei vereinzelte Messungen von Eisen in Flammen bereits im Vorfeld gemacht worden sind [19, 31].

2. Additive in Flammen

Verbrennung bezeichnet die Oxidation eines Brennstoffes, die durch schnelle, stark exotherme chemische Reaktionen gekennzeichnet ist, womit hohe Temperaturen einhergehen. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, die den Großteil der in der technischen Anwendung eingesetzten Brennstoffe ausmachen, bildet sich hierbei ein Reaktionsbereich, der sichtbare Strahlung emittiert. Dieser Bereich wird üblicherweise als Flamme bezeichnet. Voraussetzung für eine Flamme ist zunächst, dass Brennstoff und Sauerstoff (Oxidationsmittel) in einem brennbaren Mischungsverhältnis vorhanden sind. Wenn nun durch eine Zündquelle die Temperatur oder die Radikalkonzentration an einer Stelle stark erhöht wird, kann ein Verbrennungsprozess gestartet werden. In einer brennbaren Mischung wird die resultierende Flamme in die unverbrannte Mischung propagieren und kann somit auch als Verbrennungswelle beschrieben werden [32]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme, auch Flammengeschwindigkeit genannt, ist abhängig von der Wärmeleitung und Diffusion von Radikalen von der heißen Reaktionszone in die unverbrannten Gase. Darauf soll in Abschnitt 2.2 näher eingegangen werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden Additive aus unterschiedlichen Gründen dem Brennstoff zugesetzt. Eisenhaltige Zusätze, wie das in dieser Arbeit untersuchte Ferrocen, wurden ursprünglich als Brandschutzmittel (oder Inhibitor) untersucht, finden inzwischen aber auch Gebrauch in der Herstellung von eisenhaltigen Nanopartikeln aus der Flammensynthese und als Katalysatoren zur Produktion von Kohlenstoffnanoröhren [22]. Inhibitoren werden zur Reduktion der Flammengeschwindigkeit eingesetzt; in der Regel als Brandschutzmittel, aber auch um die Klopfestigkeit eines Otto-Kraftstoffes zu erhöhen. In diesem Kapitel wird der Effekt von Inhibitoren, und insbesondere Eisen, auf die Flamme beschrieben. Außerdem wird die eindimensionale, laminare Vormischflamme eingeführt, an der gerade reaktionskinetische Prozesse (wie Inhibition) gut untersucht werden können.

2.1. Effekt von Inhibitoren

Die Flammenausbreitung wird durch hochreaktive Radikale gewährleistet, die in einer Reihe von Kettenreaktionen gebildet und abgebaut werden. Diese Radikale werden daher auch als Kettenträger bezeichnet. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoff [33]:

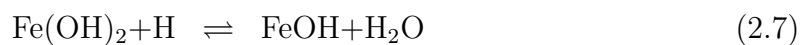


Bei den Reaktionen 2.1 und 2.2 werden von den Radikalen O, H und OH jeweils eins verbraucht aber zwei gebildet; diese Reaktionen sind somit Kettenverzweigungsschritte. Der Zyklus schließt sich durch die Kettenfortpflanzung der Reaktion 2.3. Der Nettoeffekt dieses Zyklus ist der Umsatz von drei relativ stabilen Molekülen und die Erzeugung von zwei neuen Radikalen:



Die Kettenträger H, O und OH werden für alle weiteren Schritte der Verbrennung benötigt, und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme (Flammengeschwindigkeit) ist maßgeblich davon bestimmt, wie schnell die Radikale gebildet werden.

Flammeninhibitoren unterbrechen die Kettenreaktionen, indem sie die Rekombination von Radikalen in relativ unreaktive Moleküle fördern. Somit wird die Menge an Radikalen, die für die Ausbreitung der Flamme zur Verfügung stehen, verringert. Die Folge ist eine Verlangsamung der Ausbreitungsgeschwindigkeit bis hin zum Erlöschen der Flamme. Den Effekt von Eisen als Flammeninhibitor haben Jensen und Jones [34] mit dem folgenden Mechanismus für die Rekombination von Wasserstoffradikalen durch Eisen beschrieben:



Die Summe dieser Reaktionen ergibt eine Rekombination von zwei Wasserstoffradikalen zu einem Wasserstoffmolekül, eine sogenannte Kettenabbruchreaktion:



Dieser Mechanismus beruht auf einer Reihe von Konzentrationsmessungen von H und OH Radikalen in O_2/H_2 -Flammen. Da die Sauerstoff/Wasserstoff-Chemie auch in der Kohlenwasserstoffverbrennung eine herausragende Rolle spielt (s.o.), können diese Ergebnisse auch auf solche Systeme übertragen werden [5].

Die Reaktionen 2.5 - 2.7 beschreiben den Effekt von Eisen in der Gasphase. Durch Partikelbildung in der Flamme oder Effekte an Oberflächen, die mit der Flamme in Berührung kommen, können heterogene Reaktionen gerade auch im Kettenabbruch eine wichtige Rolle spielen; zum Beispiel durch die Reaktion 2.9 [33]



Rumminger und Linteris [28, 29] haben den Effekt von Partikeln auf die Flammhemmung durch Eisen untersucht. Messungen der Konzentration von Partikeln mit 10 - 30 nm Durchmesser in unterschiedlichen CO/H_2 -Flammen haben gezeigt, dass die Partikel an einer Position in der Flamme auftreten, wo die Hemmungseffekte gering sind und somit nur sehr wenig zur Inhibierung beitragen. Dies wurde durch Berechnung mit einem Modell bestätigt. Dies bedeutet, dass für das Eisensystem heterogene chemische Effekte klein sind und der vorgeschlagenen Gasphasenzyklus dominiert. Allerdings konnten Effekte von Partikeln mit einem Durchmesser unter 10 nm nicht ausgeschlossen werden.

2.2. Laminare Vormischflammen

Die einfachste Beschreibung der grundlegenden Prozesse, die bei der Verbrennung eine Rolle spielen, ist mit einer eindimensionalen laminaren Vormischflamme möglich. Hier sind Brennstoff und Oxidator (meist Luft oder reiner Sauerstoff) bereits vor der Verbrennung homogen gemischt und die Strömung ist laminar. Obwohl technische Verbrennung meist turbulent, wie in der Gasturbine, oder sogar turbulent und instationär, wie im Verbrennungsmotor, stattfindet, können viele Erkenntnisse aus der Forschung

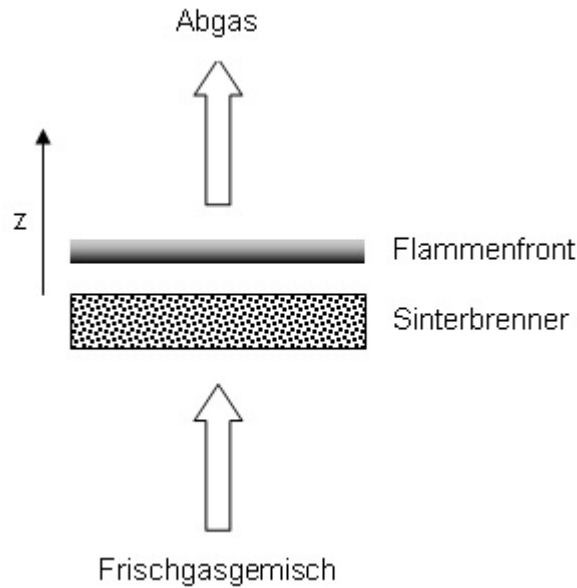


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer eindimensionalen laminaren Vormischflamme auf einem Sinterbrenner

an laminaren Vormischflammen auf andere Flammen übertragen werden. Eindimensionale Flammen erlauben zusätzlich die Vereinfachung, dass die Eigenschaften der Flamme (Temperatur, Zusammensetzung, etc.) sich nur entlang einer Achse verändern, was die mathematische Beschreibung erheblich erleichtert. In der Praxis werden dazu flache Sinterbrenner eingesetzt, die durch das Sintern kleiner Metallkugeln eine feine Matrixstruktur bekommen. Diese führt dazu, dass die Gase gut durchmischt mit gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit herausströmen, so dass eine vorgemischte, laminare Flamme entsteht. Der Durchmesser wird so groß gewählt, dass Effekte an den Rändern des Brenners einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Struktur im zentralen Bereich der Flamme haben (siehe Abb. 2.1) und man eine ebene Flammenfront erhält. Insbesondere dienen Untersuchungen dieser Flammen der Validierung von Reaktionsmechanismen wie in Kapitel 3 beschrieben.

In laminaren Vormischflammen propagiert die Flammenfront in den stationären, laminaren Strom eines homogenen Brennstoff-Sauerstoff-Gemischs, dessen Temperatur unterhalb der Zündtemperatur liegt. Dies ist dadurch möglich, dass durch Diffusion und Wärmeleitung Energie aus der Reaktionszone in das anströmende Gemisch gelangt. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Konzentrations- und Temperaturverläufe in einer laminaren Vormischflamme. Auf der linken Seite kommt das Gasgemisch bei einer niedrigen Temperatur an, auf der rechten Seite sind die Pro-

dukte der Verbrennung bei der hohen Temperatur. Die Flamme setzt sich aus einer Vorwärmzone und einer wesentlich dünneren Reaktionszone zusammen. In der Vorwärmzone wird das Gasgemisch durch Wärmeleitung und Konvektion aus der heißen Reaktionszone vorgewärmt. Wärmestrahlung kann bei der Beschreibung der Vorwärmzone in der Regel vernachlässigt werden, da die üblicherweise eingesetzten Gase (d.h. die in der unverbrannten Gasmischung vorhandenen Moleküle) Wärmestrahlung nur vernachlässigbar absorbieren [35]. Auch die Diffusion von Molekülen aus der heißeren Reaktionszone entgegen der Strömung führt zum Erwärmen des anströmenden Gases. Insbesondere Teilchen mit einem kleinen atomaren oder molekularen Gewicht können leicht in das anströmende Gas diffundieren. Wenn das Gasgemisch seine Zündtemperatur erreicht hat, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit steil an; dieser Bereich wird Reaktionszone genannt [32]. Aufgrund der großen Konzentrationsgradienten dominiert in der Reaktionszone die Diffusion, insbesondere von kleinen Radikalen, als Transportprozess in Gegenrichtung zum Gasstrom.

Die laminare Flamme, wie sie in Abb. 2.1 skizziert ist, wird durch den Brenner in ihrer Position stabilisiert, weshalb sie auch als brennerstabilisierte Flamme bezeichnet wird. Die Stabilisierung der Flamme an dem Brenner wird durch Wärmeleitung von der Vorwärmzone zur Brenneroberfläche gewährleistet. Die brennerstabilisierte Flamme brennt nur stabil, wenn die Anströmgeschwindigkeit des Brennstoff-Sauerstoff-Gemischs in etwa der Flammengeschwindigkeit entspricht. Ist die Anströmgeschwindigkeit zu gering, wird der Wärmeverlust von der Flamme zum Brenner zu hoch, um die Verbrennungsreaktionen aufrecht zu erhalten. Steigt die Anströmgeschwindigkeit über die adiabate Flammengeschwindigkeit, wird die Flamme von den anströmenden Gasen davongetragen bzw. ausgeblasen. Durch die Wärmeverluste der Gase an den Brenner wird auch die Temperatur der brennerstabilisierten Flamme unterhalb der adiabaten Flammentemperatur liegen (s.a. Kapitel 3).

Zur Beschreibung dieser laminaren Vormischflammen müssen die Massen-, Element-, Energie- und Impulserhaltungsgleichungen gelöst werden. Die Herleitung dieser Gleichungen sind in vielen Lehrbüchern zu finden [32, 33, 35, 36], daher soll hier nur das Ergebnis gezeigt und die Bedeutung der einzelnen Terme erklärt werden. Die Massenerhaltungsgleichung ist gegeben durch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0 \quad (2.10)$$

wobei u die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ist. Der erste Summand be-

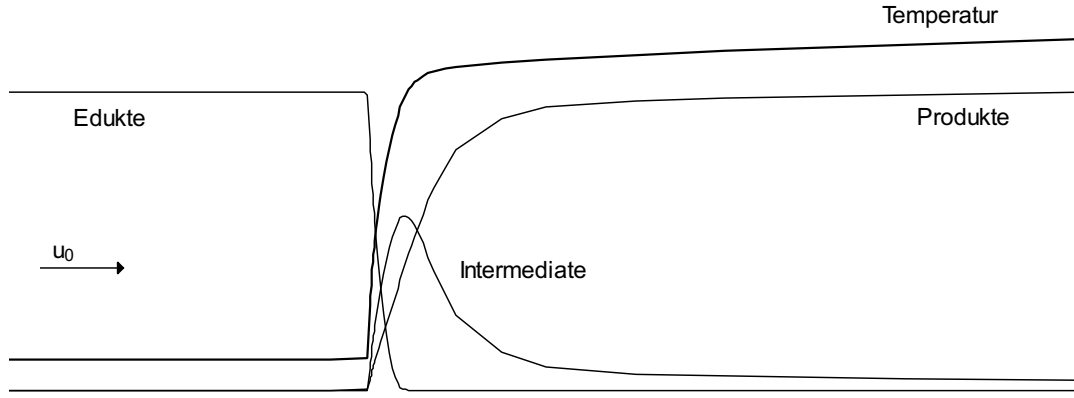


Abbildung 2.2.: Temperatur- und Konzentrationsverläufe in einer laminaren Vormischflamme

schreibt die zeitliche Änderung der Dichte, findet also nur bei instationären Prozessen Anwendung und ist sonst gleich Null. Der zweite Term ist der Ausdruck für die Änderung des Massenstroms entlang der Flammenachse z .

Die Spezieserhaltung für eine eindimensionale laminare Flamme ergibt sich zu

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{i,M} \cdot \rho \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) - \rho \cdot u \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial z} + S_i \quad (2.11)$$

Die linke Seite entspricht der zeitlichen Änderung der Konzentration Y von Spezies i , die im stationären Fall natürlich gleich Null sein muss. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Änderung der Konzentration in entlang der Ortskoordinate z (siehe Abb. 2.1) aufgrund von Diffusion, wobei $D_{i,M}$ der Diffusionskoeffizient der Spezies i durch die Gasmischung ist. Der mittlere Term der rechten Seite beschreibt die Konzentrationsänderung durch Konvektion bzw. die ein- und ausfließenden Ströme mit der Geschwindigkeit u . S_i ist der chemische Quellterm, durch den die Bildung und Abbau der Spezies durch chemische Reaktionen berücksichtigt werden.

Analog dazu kann die Energieerhaltungsgleichung aufgestellt werden:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left(\rho \cdot u \cdot c_p + \sum_j j_j \cdot c_{pj} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_j h_j \cdot r_j \quad (2.12)$$

Auch hier ist der linke Term die zeitliche Änderung der Energie, die im stationären Fall gleich null sein muss. λ ist die Wärmeleitfähigkeit und somit beschreibt der erste Term der rechten Seite die Energieänderung durch Wärmeleitung. Der mittlere Term ist der Ausdruck für den konvektiven Energietransport, wobei $\sum_j j_j \cdot c_{pj}$ die Temperaturänderung durch unterschiedlich schnelle Diffusion verschiedener Spezies mit unterschiedlicher spezifischer Wärmekapazität c_{pj} beschreibt (j_j ist der Diffusionsfluss) [33]. Der letzte Term von Gleichung 2.12 berücksichtigt die Energiefreisetzung durch chemische Reaktionen, analog zu dem Term S_i in Gleichung 2.11. Wärmestrahlung wurde hierbei vernachlässigt, da sie in der Gasphase wie bereits erwähnt nur eine sehr geringe Rolle spielt.

Die Impulserhaltung reduziert sich bei der laminaren eindimensionalen Flamme auf den axialen Impuls, also auf

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (2.13)$$

Gleichungen 2.11 und 2.12 geben die Abhängigkeit der Massen- und Energietransportprozesse vom Druck wieder. Dies ist zunächst offensichtlich durch die Dichte ρ , die in beiden Gleichungen auftritt. Zum anderen ist aber auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck abhängig. Das heißt, dass die Dicke der Reaktionszone (und auch der Vorwärmzone) mit sinkendem Druck zunimmt. Sollen Konzentrations- und Temperaturverläufe und speziell Gradienten dieser Verläufe experimentell bestimmt werden, ist es daher hilfreich, die Verbrennung bei vermindertem Druck stattfinden zu lassen und so die auch in Abb. 2.1 eingezeichnete Ortskoordinate z zu strecken; dies wird in Kapitel 4 beschrieben. Zur Modellierung von Flammen muss das Differentialgleichungssystem der Erhaltungsgleichungen mit numerischen Verfahren gelöst werden; darauf soll in Kapitel 3 eingegangen werden.

3. Modellierung von Flammenprozessen

Parrallel zu den experimentellen Untersuchungen, die in den Kapiteln 4 und 6 beschrieben werden, wurden die untersuchten Flammen auch modelliert. Hierfür wurde die “open source” Computersoftware Cantera von Prof. D. Goodwin [37] in der Programmierungsumgebung von Python benutzt. In diesem Kapitel soll das Cantera-Programm erklärt werden - insbesondere die Annahmen, die den Berechnungen zugrunde liegen, so dass die später präsentierten Modellierungsergebnisse bewertet werden können.

Bevor im Abschnitt 3.2 die Vorgehensweise bei der Modellierung von laminaren Flammen erläutert wird, soll zunächst beschrieben werden, wie das thermodynamische Gleichgewicht einer Gasmischung berechnet wird. Zum einen lässt sich hiermit die Gleichgewichtszusammensetzung der Abgase hinter der Verbrennungsfront bestimmen, zum anderen kann die adiabate Flammentemperatur einer gegebenen Mischung berechnet werden. Die adiabate Flammentemperatur wird definitionsgemäß erreicht, wenn die gesamte Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt wird, dazu verwendet wird, die Abgase aufzuheizen. Sie ist somit die maximal mögliche Temperatur nach der Verbrennung einer gegebenen Mischung.

3.1. Gleichgewichtsberechnungen

Allgemein gilt für kompressible Substanzen, bei denen die chemische Zusammensetzung sich verändern kann, dass die Änderung der Freien Enthalpie G bei konstantem Druck und konstanter Temperatur im Gleichgewicht gleich Null ist:

$$(dG)_{p,T} = 0. \tag{3.1}$$

Mit der Definition des chemischen Potentials eines Stoffes i in einem Gemisch als der partiellen Ableitung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge n_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (3.2)$$

kann die Gleichgewichtsbedingung auch geschrieben werden als

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (3.3)$$

Das heißt, dass sich in einem chemisch reagierenden System das Gleichgewicht einstellt, wenn das chemische Potential der Reaktanten gleich dem der Produkte ist, bzw. wenn die Freie Enthalpie ein Minimum hat. Diese Bedingung kann weiterentwickelt werden, um eine Gleichgewichtskonstante zu definieren, die die Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht ermöglicht. Für ideale Gase ist die Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck für Reaktionen mit N Spezies

$$K_p = \prod_{i=1}^N p_i^{(\nu_i^p - \nu_i^e)} \quad (3.4)$$

wobei p_i der Partialdruck der Spezies i und ν^p und ν^e die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und Edukte sind. Die Verbindung zu dem chemischen Potential bzw. der Freien Enthalpie ist über

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p \quad (3.5)$$

gegeben, wobei $\Delta_r G^0$ die Freie Standard Reaktionsenthalpie ist, die sich auf die reinen Reaktanten und Produkte in ihren Standardzuständen (d.h. bei 1 bar) bei der gegebenen Temperatur bezieht [38]. In der Anwesenheit von kondensierten Phasen muss der Ausdruck für K_p modifiziert werden, da kondensierte Phasen keinen Partialdruck ausüben, bzw. ihr chemisches Potential nicht vom Druck abhängt. Die Geschwindigkeitskonstante in der Anwesenheit von kondensierten Phasen wird demnach modifiziert, um der Rechnung zu tragen [39]:

$$K'_p = \prod_{i=1}^{N_{gas}} p_i^{(\nu_i^p - \nu_i^e)}. \quad (3.6)$$

Das Produkt läuft nun nur über die gasförmigen Spezies in der Mischung (N_{gas}). Der Partialdruck derjenigen Spezies, die in kondensierter Form vorliegen, entspricht dann dem jeweiligen Dampfdruck bei der gegebenen Temperatur.

Um die Gleichgewichtszusammensetzung eines gegebenen Gemisches zu berechnen, ist es also notwendig, das chemische Potenzial jeder Spezies, die im Gleichgewicht vorhanden sein kann, auszurechnen. Cantera benötigt zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung eines Gemisches bei gegebener Temperatur und Druck also für jede Spezies die thermodynamischen Daten, d.h. Enthalpie und Entropie. Für Cantera, wie auch für andere Computerprogramme zur Reaktionsmodellierung, (z.B. CHEMKIN), werden die thermodynamischen Daten in Form von Polynomansätzen eingegeben, die durch die Anpassung der Koeffizienten an Stoffdaten für die Wärmekapazität c_p , Entropie s und Enthalpie h zustande kommen. In Cantera sind zwei Polynomansätze implementiert: die 7-Koeffizienten NASA Polynome (s. Gl. 3.7 - 3.9) sowie die Shomate-Funktion [40], wobei für diese Arbeit nur die NASA-Form verwendet wurde. Mit den NASA-Polynomen können für jede Spezies folgende Funktionen berechnet werden, wobei hier der Übersicht halber auf Indizes verzichtet wurde:

$$\frac{c_p^o}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (3.7)$$

$$\frac{h_T^o}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (3.8)$$

$$\frac{s_T^o}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7 \quad (3.9)$$

Die Enthalpie, die mit Gleichung 3.8 berechnet wird, entspricht der Standardbildungsenthalpie bei 298 K zuzüglich der Enthalpieänderung aufgrund des Temperaturunterschieds [41]:

$$h_T^o = \Delta_f h_{298}^o + \int_{298}^T c_p^o dT \quad (3.10)$$

Für jede in der Berechnung berücksichtigte Spezies werden zwei Sätze von Koeffizienten angegeben, einmal für den unteren Temperaturbereich bis 1000 K und ein Satz für höhere Temperaturen. Die untere Temperaturgrenze liegt in der Regel zwischen 200 und 300 K, die obere Grenze kann zwischen 3000 und 6000 K liegen, je nach Stabilität und Phasengrenzen der Spezies. Die thermodynamischen Daten zu den Spezies, die bei einer Berechnung berücksichtigt werden, werden zusammen mit den Transportdaten (s. Abschnitt 3.2) in einer Textdatei zusammengestellt, auf die Cantera zugreift.

Die Koeffizienten, die in dieser Arbeit benutzt wurden, stammen aus unterschiedlichen Quellen, zum größten Teil aus regelmäßig aktualisierten Datenbanken, wie dem Werk von Gurvich et al. [42], dem NIST Chemistry Webbook [43] oder der Third Millennium Database von Burcat und Ruscic [41]. Die Koeffizienten werden im Idealfall durch die Anpassung der Polynome an gemessene Daten generiert, wobei natürlich auch die Messungen gewisse Fehlergrenzen aufweisen. Insbesondere bei den höheren (und gerade bei der Verbrennung relevanten) Temperaturen muss zudem über den gemessenen Bereich hinaus extrapoliert werden, was zu weiteren Ungenauigkeiten führt. Hinzu kommt, dass nicht für alle Spezies überhaupt Messungen über einen größeren Temperaturbereich vorliegen. Für diese Fälle gibt es verschiedene Methoden, thermodynamische Daten abzuschätzen oder auf der Basis von quantenmechanischen Messungen bzw. Berechnungen der Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente zu berechnen (s. [36, 41]). Die mit den Polynomen berechneten Größen haben daher für unterschiedliche Spezies unterschiedliche Genauigkeit. Burcat und Ruscic [41] geben Fehler in der Enthalpie von 0,5 bis 8 % an. Für einige Spezies (u.a. FeOH , Fe(OH)_2 und FeO_2) wurden die Enthalpie und Entropie, die mit den Koeffizienten aus unterschiedlichen Quellen (d.h. [41] und [42]) berechnet wurden, verglichen und haben sehr gute Übereinstimmung gezeigt. Allerdings kann schon eine Abweichung der Standardbildungsenthalpie bei 298 K im Rahmen der Messfehlergrenzen bei einigen Spezies zu deutlichen Effekten in den Resultaten von Gleichgewichtsberechnungen führen [41].

Zur Berechnung des thermodynamischen und chemischen Gleichgewichts eines Gemischs müssen über die Python-Eingabedatei die Informationen über das Gemisch und die Randbedingungen angegeben werden. Das heißt, die Anfangszusammensetzung des Gemischs auf Stoffmengen-Basis, die Anfangstemperatur und der Anfangsdruck müssen gegeben sein. Cantera berechnet dann das Gleichgewicht durch Minimierung der freien Enthalpie G wie oben beschrieben, wobei hier die Möglichkeit besteht festzulegen, ob dabei Druck und Temperatur oder ein anderes Stoffgrößenpaar konstant gehalten werden soll. Zur Berechnung der adiabaten Flammentemperatur werden zum Beispiel Druck und Enthalpie konstant gehalten; die Temperatur, die sich dann im Gleichgewicht einstellt, ist die adiabate Flammentemperatur. Um diese Temperatur zu berechnen ist ein iterativer Ansatz nötig, da bei der Minimierung der freien Enthalpie zur Bestimmung des Gleichgewichts ja per Definition Druck und Temperatur konstant sind. Daher muss zunächst eine Temperatur geschätzt werden und anschließend die Enthalpie im Gleichgewicht mit der Enthalpie der Ausgangszusammensetzung verglichen werden. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die auf

diese Weise berechnete Temperatur niedriger sein wird, als diejenige, die man erhält, wenn man ausschließlich eine globale Verbrennungsreaktion in der Form



betrachtet. Das liegt daran, dass die Eingabedatei für Cantera in der Regel viele Spezies enthält, die in der globalen Reaktion nicht berücksichtigt werden, wie zum Beispiel Wasserstoff- und Sauerstoffradikale, Kohlenstoffmonoxid, Stickoxide etc. Durch die hohe Temperatur, die sich im Gleichgewicht einstellt, wird es aber durchaus zu Dissoziation z.B. von Kohlendioxid kommen, wodurch die Temperatur dann niedriger sein wird, als wenn von einer vollständigen Verbrennung ausgegangen wird. Die Eingabedatei mit den Spezies und ihren Konstanten für die NASA-Polynome, die für die Gleichgewichtsberechnungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Anhang B beigelegt.

3.2. 1-D Flammenmodellierung

Zur Modellierung einer eindimensionalen Flamme werden die Temperatur, die Geschwindigkeit und die Zusammensetzung des Gemischs als eine Funktion der Position z berechnet. Dies ist möglich mithilfe der Erhaltungsgleichungen 2.10, 2.11, 2.12 und 2.13, die in Abschnitt 2.2 eingeführt wurden. Dafür werden zunächst einige Annahmen getroffen, die die Berechnungen vereinfachen:

- Es gilt das ideale Gasgesetz. Insbesondere bei den niedrigen Drücken (< 1 bar) der in dieser Arbeit untersuchten Flammen ist das eine realistische Annahme.
- Der Druck ist überall in der Flamme konstant.
- Die Flamme ist stationär, d.h. es finden keine zeitlichen Änderungen statt.
- Die Eindimensionalität gibt vor, dass sich die Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentration des Gases nur in z -Richtung (s. Abb. 2.1) ändern.

Zur Lösung des Differenzialgleichungssystem aus den Erhaltungsgleichungen müssen nun einige Randbedingungen bekannt sein, sowie die Koeffizienten und Quellterme berechnet werden können.

Die Massenerhaltung wird im stationären Fall zu

$$\rho u = \text{const} \tag{3.11}$$

wobei der Massenfluss des unverbrannten Gases $(\rho u)_{z=0}$ vorgegeben wird. Mit der Dichte, berechnet aus dem idealen Gasgesetz, kann an jedem Punkt in der Flamme die Geschwindigkeit u berechnet werden. Aus diesem Grund muss die axiale Impulserhaltung 2.13 nicht berücksichtigt werden. Denn obwohl sie benutzt werden könnte, um die lokalen Druckvariationen in der Flamme zu berechnen, sind diese so klein, dass sie nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf andere Erhaltungsgrößen haben [36, S.669].

Für die Spezieserhaltung (Gl. 2.11) müssen der Diffusionskoeffizient $D_{i,M}$ für jede Spezies in der Gasmischung und der Quellterm S_i , bedingt durch die chemischen Reaktionen, bekannt sein. Analog muss für die Energieerhaltung (2.12) die Wärmeleitfähigkeit des Gases an jedem Punkt in der Flamme berechnet werden. Auf den Umgang mit chemischen Reaktionen soll in Abschnitt 3.2.1 näher eingegangen werden. Für die Berechnung der Transportprozesse in der Flamme, also Wärmetransport durch Wärmeleitung und Stofftransport durch Diffusion, gibt es in Cantera zwei implementierte Modelle: ein Multikomponentenmodell und ein Mischungsgemittelltes Modell ("mixture averaged"). Das Multikomponentenmodell berechnet für jede Spezies die Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der umgebenden Gasmischung, wohingegen das Mischungsgemittelte Modell hierfür stoffmengen- bzw. massengewichtete Mittelwerte bei gegebener Konzentration und Temperatur berechnet. Letzteres ist daher wesentlich weniger aufwändig zu rechnen, so dass die benötigte Rechenzeit deutlich verkürzt ist. Da bei den hier simulierten Flammen die Unterschiede in den simulierten Konzentrations- und Temperaturverläufen minimal war, wurde in den Berechnungen für diese Arbeit nur das Mischungsgemittelte Modell genutzt. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit ist nach folgender Formel berechnet [44]:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_i X_i \lambda_i + \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i}} \right) \quad (3.12)$$

wobei X_i der Molenbruch der i -ten Spezies und λ_i ihre Wärmeleitfähigkeit ist.

Ähnlich wird auch der mittlere Diffusionskoeffizient $D_{i,M}$ einer Spezies i in einem Gemisch als eine Mittelung über die binären Diffusionskoeffizienten berechnet [45]:

$$D_{iM} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ji}}}. \quad (3.13)$$

wobei Y_i der Massenbruch der i -ten Spezies ist. Der Soret-Effekt, also die Eigenschaft, dass Diffusion von Teilchen auch aufgrund eines Temperaturgradienten stattfindet

(Thermodiffusion), wird in diesem Transportmodell nicht berücksichtigt.

Die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten D_{ji} und der Wärmeleitfähigkeit der reinen Spezies λ_i wurde von Kee et al. [46] in Detail beschrieben. Die notwendigen Daten für diese Rechnungen wird dem Programm in der Eingabedatei geliefert (siehe Anhang A).

Weitere Randbedingungen sind die anfängliche Konzentration des Gemisches sowie die Temperatur an der Stelle $z = 0$. Bei der brennerstabilisierten Flamme, wie sie hier simuliert wurde (s. auch Abb. 2.1), wird diese *Brennertemperatur* konstant gehalten und auf diese Weise die Wärmeleitung von der Flamme an den Brenner berücksichtigt. Hinzu kommen als Randbedingung der bereits eingangs erwähnte vorgegebene Massenfluss sowie der Druck, der als konstant vorausgesetzt wird. Am Ende der vorgegebenen Berechnungsdomäne müssen die Gradienten der Temperatur, Konzentrationen (Massen-/Molenbrüche) und der Strömungsgeschwindigkeit u gleich Null sein.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt und aus Gleichung 2.12 ersichtlich, wird Wärmestrahlung bei der Modellierung vernachlässigt. Das kann unter Umständen zu Fehlern in der berechneten Temperatur führen, insbesondere wenn Partikel in der Flamme zu erwarten sind, bei denen Wärmestrahlung einen größeren Effekt hat als in der reinen Gasphase. Es besteht in Cantera auch die Möglichkeit, ein gemessenes Temperaturprofil vorzugeben, was dann zur Folge hat, dass die Energieerhaltungsgleichung 2.12 nicht gelöst wird. Zwischen zwei gemessenen Temperaturen wird linear interpoliert, wenn die Modellierung eine höhere (oder andere) Ortsauflösung hat als das gemessene Temperaturprofil.

3.2.1. Chemische Reaktionen

Um die Änderung der Konzentration einer Spezies aufgrund von chemischen Reaktionen berechnen zu können, ist es notwendig, die beteiligten Reaktionen zu kennen und ihren Einfluss berechnen zu können. Wie bereits in Kapitel 2 angedeutet, verbergen sich hinter der globalen Verbrennungsreaktion



eine ganze Reihe an sogenannten Elementarreaktionen. Als Elementarreaktion werden solche Reaktionen bezeichnet, bei denen die Edukte in einem Schritt in die Produkte umgewandelt werden; sie beschreiben also den tatsächlichen Reaktionsverlauf.

Beispiele für solche Elementarreaktionen sind die in Kapitel 2 eingeführten Gleichungen der Wasserstoff-Sauerstoff-Kettenreaktion (2.1-2.3). Der Effekt dieser Reaktionen auf die Spezieskonzentration ergibt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit. Für Elementarreaktionen lässt sich zeigen, dass die zeitliche Änderung der Konzentration C eines Stoffes i aufgrund einer chemischen Reaktion mit N beteiligten Spezies gegeben ist durch

$$\hat{\omega}_i = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{chem.Reakt.} = k_f (\nu_i^p - \nu_i^e) \prod_{k=1}^N C_k^{\nu_k^e} \quad (3.14)$$

wobei ν^e und ν^p die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte bzw. Produkte sind und k_f der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion, unabhängig von der Spezies, ist gegeben durch

$$\omega = \frac{\hat{\omega}_i}{\nu_i^p - \nu_i^e}. \quad (3.15)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion k_r ist über die Gleichgewichtskonstante K_c mit dem der Hinreaktion verbunden

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}. \quad (3.16)$$

K_c ist die über die Konzentration definierte Gleichgewichtskonstante, die mit der bereits eingeführten Gleichgewichtskonstante K_p über Gleichung 3.17 verbunden ist [39].

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\sum_i (\nu_i^p - \nu_i^e)}} \quad (3.17)$$

Daher müssen die Geschwindigkeitskoeffizienten jeweils nur für alle Hinreaktionen angegeben werden, um Gleichung 3.14 lösen zu können.

Für eine ganze Reihe von Elementarreaktionen liegen gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten vor. Dabei wird ersichtlich, dass der Geschwindigkeitskoeffizient eine starke Funktion der Temperatur ist, beschrieben durch die (modifizierte) Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R_m \cdot T}\right). \quad (3.18)$$

Die Aktivierungsenergie E_a entspricht einer Energieschwelle, die beim Ablauf der Reaktion überwunden werden muss. Der präexponentielle Faktor ($A \cdot T^n$) berücksichtigt die mittlere Lebensdauer eines reaktiven Moleküls für unimolekulare Reak-

tionen, bzw. die Anzahl von Stößen zwischen zwei oder drei Molekülen pro Zeit für bi- oder trimolekularen Reaktionen [33], wobei A und n jeweils Anpassungsparameter sind. Eine trimolekulare Reaktionen in der Gasphase hat die Form



wobei M ein Stoßpartner ist, der die überschüssige Energie mitnimmt, um die Verbindung AB zu stabilisieren (Hinreaktion), bzw. der die nötige Energie für die Dissoziation von AB in A und B liefert. Hierbei ist es möglich, in Cantera für unterschiedliche Moleküle unterschiedliche Kollisions-Effektivitäten ϵ anzugeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann gegeben als

$$\omega = k_f [A] [B] [M],$$

wobei die eckigen Klammern Konzentrationen der jeweiligen Spezies bezeichnen und

$$[M] = \sum_i \epsilon_i C_i, \quad (3.20)$$

mit C_i für die Konzentration von Spezies i ist.

Für die Modellierung von Verbrennungsprozessen (oder anderen Prozessen mit chemischen Reaktionen) wird dem Simulationsprogramm ein Reaktionsmechanismus bereitgestellt, der die Informationen über die Elementarreaktionen beinhaltet, die bei dem gegebenen System eine Rolle spielen. Je vollständiger dieser Reaktionsmechanismus ist, desto detaillierter und genauer sind die Simulationsergebnisse, allerdings auf Kosten des Rechenaufwandes. Der Mechanismus, der für diese Arbeit verwendet wurde, besteht aus 677 Elementarreaktionen und berücksichtigt 127 Spezies. Die Basis bildet ein Mechanismus von Sung et al. [47], der sich aus dem GRI1.2-Mechanismus [48] und zusätzlichen Reaktionen der C1-C3-Chemie zusammensetzt. Dieser Mechanismus wurde von Sung et al. an Methan- und Propandiffusionsflammen bei Drücken von 1 bis 5 bar validiert, indem gezeigt wurde, dass die simulierten Verläufe der Temperatur und Majoritätenspezies gute Übereinstimmung mit gemessenen Profilen zeigen. Nachfolgend wurde der Mechanismus von einer Reihe von Gruppen zur Modellierung von unterschiedlichen Flammen verwendet und mit gemessenen Daten weiter validiert. Kim und Shin [49] haben Zündverzugszeiten von Propan-Sauerstoff-Argon-Mischungen bei Drücken zwischen 0,75 und 1,75 bar gemessen, die mit dem Mechanismus von Sung et al. gut reproduziert werden konnten. Mit dem Mechanismus berechnete Flam-

mengeschwindigkeiten waren für Methan-Luft- und Propan-Luft-Flammen für eine Reihe von Stöchiometrien bei Atmosphärendruck in guter Übereinstimmung mit Messungen von Lee et al. [50]. Für diese Arbeit wurde dem Mechanismus ein Untermechanismus für die Eisenreaktionen von Rumminger et al. [5] zugefügt¹. Rumminger et al. [5] und Linteris et al. [8, 25, 51] haben anhand von Flammengeschwindigkeitsmessungen unterschiedlicher Methan-Sauerstoff-Stickstoff-Flammen gezeigt, dass der Mechanismus den Einfluss von Eisen auf die Flammgeschwindigkeit gut wiedergibt.

¹Der vollständige Mechanismus ist in Anhang A beigelegt

4. Experimentelle Untersuchungen von Verbrennungsprozessen

Numerische Verfahren zur Modellierung von Flammen leisten einen großen Beitrag zum Verständnis der chemischen Reaktionen und Transportprozesse, die einen Verbrennungsprozess ausmachen. Allerdings bedarf es experimenteller Messdaten zum Abgleich und zur Weiterentwicklung der Modelle. Für chemische Daten, wie z.B. Reaktions- und Gleichgewichtskonstanten, bieten sich in erster Linie Experimente in homogenen Systemen an, wie dem Stoßwellenrohr, dem Rohrreaktor oder einem gut durchmischten Reaktor. Allerdings liefert gerade die chemische Struktur der laminaren Flamme wertvolle Erkenntnisse über die Gültigkeit und Vollständigkeit eines Mechanismus. Im Verlauf einer laminaren Flamme steigt die Temperatur je nach Brennstoff um 2000 - 3000 K und auch die Zusammensetzung weist eine große Bandbreite auf, so dass der Mechanismus anhand von Messungen an Flammen bezüglich der Temperatur- und Konzentrationsverläufe validiert werden kann.

Eine Flamme ist vollständig beschrieben, wenn Druck, Temperatur, Geschwindigkeit und Gaszusammensetzung als Funktion der Ortskoordinate bekannt sind. In einer laminaren, brennerstabilisierten Flamme kann der Druck als konstant angenommen werden. Somit ist die Dichte nur noch eine Funktion von Temperatur und Gaszusammensetzung. Zur Validierung eines Reaktionsmechanismus' an einer laminaren Flamme sind demnach Messdaten für den Temperaturverlauf der Flamme und die orts aufgelösten Spezieskonzentrationen notwendig.

Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Flammenstrukturen können in invasive und berührungsfreie Methoden eingeteilt werden. Zu den invasiven Methoden gehören Thermoelementmessungen der Flammentemperatur und Probeentnahmetechniken zur Bestimmung von Speziesprofilen. Für letzteres bietet sich besonders die Molekularstrahlmassenspektrometrie (*MBMS*, *Molecular Beam Mass Spectrometry*) an, da mit dieser Methode die Konzentrationen verschiedener Spezies, sowohl der Hauptspezies

als auch der Intermediate, *in-situ* gemessen werden können. Diese Methode wird in 4.1 näher beschrieben. Bei den berührungsfreien Methoden, die in der Verbrennungsforschung zum Einsatz kommen, handelt es sich in erster Linie um laser-optische Methoden. Neben der in dieser Arbeit verwendeten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), auf die in Abschnitt 4.2 im Detail eingegangen wird, gibt es eine Reihe anderer Methoden. Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung des eingestrahnten Laserlichts spektral aufgelöst aufgenommen und damit die Konzentration verschiedener Spezies bestimmt. Da das Signal verhältnismäßig schwach ist, eignet sich diese Methode in erster Linie für die Hauptspezies einer Flamme. Eine verwandte Methode ist das *Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy* Verfahren (CARS), welches sich sowohl zur Temperatur- als auch zur Messung der Spezieskonzentration eignet. CARS erlaubt eine sehr hohe räumliche und zeitliche Auflösung und ist, im Gegensatz zu LIF und der Raman-Spektroskopie, auch in Flammen anwendbar, die eine hohe Partikeldichte haben bzw. die stark rußend sind. Es hat aber den großen Nachteil, dass es experimentell sehr aufwändig ist. Es gibt eine Reihe weiterer optischer, in der Regel Laser-basierter, Verfahren zur Messung von Konzentrationen und Temperatur, wie *Cavity Ring Down Spectroscopy* zur Konzentrationsmessung oder *Degenerate Four-Wave Mixing*, eine weitere kohärente Methode, womit sowohl Temperatur als auch Konzentrationen bestimmt werden können. Eine ausführliche Übersicht über Messverfahren für Verbrennungsdiagnostik ist zum Beispiel in [1] oder [52] gegeben.

Die für diese Arbeit gewählten Verfahren, MBMS für Spezieskonzentrationen und LIF für Temperaturprofile in der Flamme sowie für Eisenatomkonzentrationen sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

4.1. Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie werden die untersuchten Moleküle anhand ihrer Masse identifiziert. Diese Methode eignet sich daher zur Messung einer weiten Bandbreite von Flammenintermediaten: insbesondere komplexe Moleküle, deren spektroskopische Daten nur unzureichend bekannt sind, und die daher für optische Methoden schwer zugänglich sind, lassen sich mit dieser Methode gut untersuchen. Die hier angewandte Molekularstrahlmassenspektrometrie erlaubt eine kontinuierliche *in-situ* Messung. Bei anderen massenspektrometrischen Verfahren wird im Gegensatz dazu ein Gasvolumen entnommen und die Probe wird anschließend in einem separaten Massen-

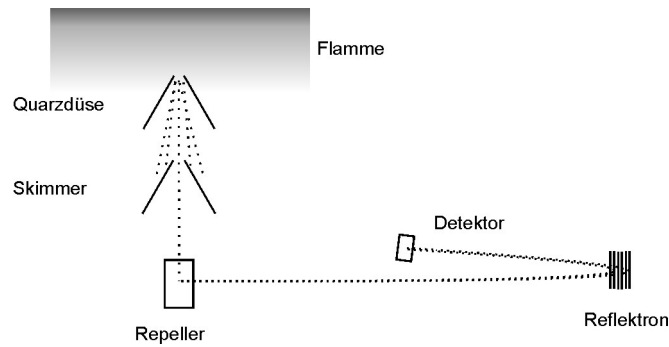


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung eines Molekularstrahlmassenspektrometers

spektrometer untersucht. Dieses Verfahren ist deutlich zeitaufwändiger als ein *in-situ*-Verfahren. Zudem muss bei beiden Methoden dafür gesorgt werden, dass die aus dem Gas entnommenen Teilchen nicht weiter reagieren, bevor sie nachgewiesen werden. Im Molekularstrahl-Verfahren wird hierfür aus der Flamme ein Molekularstrahl abgesaugt, wie in Abb.4.1 schematisch dargestellt ist. Durch eine Düse, die zentral in der Flamme positioniert ist, wird eine Probe abgesaugt. Aufgrund des sehr geringen Drucks hinter der Düse (typischerweise $10^{-4} - 10^{-3}$ hPa), expandiert das Probevolumen so stark, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle länger ist als der Weg zur Analyseeinheit. Intermolekulare Stöße finden daher nicht mehr statt: die Reaktionen werden “eingefroren” und ein Molekularstrahl wird geformt, in dem sich die Moleküle ohne gegenseitige Behinderungen frei bewegen können. Der zentrale Teil des Molekularstrahls wird durch eine weitere Düse, den sogenannten *Skimmer*, gesaugt und auf den Ionisationsdruck von $10^{-6} - 10^{-5}$ hPa expandiert. Der *Skimmer* sorgt dafür, dass der Randbereich des Molekularstrahls, der erwartungsgemäß durch die Düsenwand beeinflusst wird, die nachfolgende Analyse nicht verfälscht [53].

Der Molekularstrahl durchströmt nach dem Skimmer in der Ionisationskammer das sogenannte Ionisationsvolumen von wenigen mm^3 , in dem die Moleküle ionisiert werden. Dies kann entweder durch einen Elektronenstrahl oder durch einen Laserstrahl (Photo-Ionisation) geschehen. Bei der Elektronenstoßionisation werden von einem glühenden Wolframdraht Elektronen emittiert, die dann durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden. Durch Blenden und ein Magnetfeld wird ein Strahl geformt, der dann den Molekularstrahl kreuzt. Bei der Photo-Ionisation wird die Ionisationsenergie durch einen Laser den Molekülen zugeführt. Bei der Ionisation besteht die Gefahr, dass Moleküle durch die zugeführte Energie nicht nur ionisiert sondern auch fragmentiert werden. Dieses Risiko wird minimiert, wenn die Energie der Ionisationsquelle möglichst wenig

über der Ionisationsenergie der untersuchten Moleküle liegt. Bei der Elektronenstoßionisation wird die Energie direkt durch die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls geregelt. Bei der Laser-Ionisation hängt die eingestrahlte Energie von der Wellenlänge des Lasers ab. Da aber mit dem Laser durch Fokussierung eine höhere Energiedichte im Ionisationsvolumen erreicht werden kann als mit dem Elektronenstrahl, ist es möglich, bereits bei einer sehr geringen Energie ausreichend Moleküle zu ionisieren, um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Daher kann mit der Photo-Ionisation das Risiko der Fragmentierung verringert werden.

Die Energie, die mindestens benötigt wird, um ein Molekül zu ionisieren, wird Ionisationsenergie genannt und ist abhängig von der Spezies. Typischerweise liegen die Ionisationsenergien von Flammenspezies, die auch in dieser Arbeit untersucht wurden, zwischen ca. 6 bis 16 eV [43, 54]. Hinzu kommt, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit für die meisten Moleküle relativ gering ist, wenn die zugeführte Energie nur knapp über der Ionisationsenergie liegt [54]. Bei der Photo-Ionisation müssen daher entweder Laser mit einer Wellenlänge im Vakuum-Ultraviolett-Bereich verwendet werden, oder die Ionisation muss in einem Zwei- oder Mehrphotonenprozess (*Resonant Enhanced Multi-Photon Ionisation, REMPI*) stattfinden. Bei dem Mehrphotonenprozess wird das Molekül zunächst durch die Absorption von einem oder zwei Photonen in einen elektronisch angeregten Zwischenzustand gebracht und dann durch die Absorption eines weiteren Photons ionisiert. Bei einer gegebenen Wellenlänge lassen sich demnach nur solche Moleküle ionisieren, die Photonen bei dieser Energie absorbieren können (s. a. Abschnitt 4.2). Ein Nachteil dieser Methode ist daher, dass für die Messung einer Vielzahl von verschiedenen Spezies Photonenquellen unterschiedlicher Wellenlängen vorhanden sein müssen, wofür in der Praxis meist justierbare Farbstofflaser benutzt werden.

Zur Identifikation der Moleküle werden die Ionen nach der Masse getrennt. Hierfür gibt es unterschiedliche Methoden, wobei in dieser Arbeit die Flugzeitmassenspektrometrie (*engl. time-of-flight, TOF*) verwendet wurde. Hierbei werden die ionisierten Moleküle zur Separierung in unterschiedliche Massen beschleunigt und die Zeit, die sie brauchen um eine definierte Strecke zurückzulegen, wird gemessen. Die Ionen sind weitestgehend einfach ionisiert, so dass die auf die Ionen wirkende Kraft proportional zum angelegten Feld ist. Die resultierende Geschwindigkeit ist daher nur eine Funktion ihrer Masse, so dass durch die Flugzeit auf ihre Masse geschlossen werden kann (s. Gl. 4.1), daher auch der Name Flugzeitmassenspektrometrie [55, 56]. Die Beschleunigung der Ionen wird durch Anlegen eines elektrischen Felds realisiert, im sogenannten

Repeller. Ebenso wie die Ionisation, geschieht dies gepulst, und zwar derart, dass Ionisation und Beschleunigung nie gleichzeitig stattfinden, um Wechselwirkungen der Magnetfelder zu vermeiden.

Die Strecke, die die Ionen zurücklegen, wird Driftstrecke genannt und ist schematisch in Abb.4.1 gezeigt. Da das Ionisationsvolumen eine räumliche Ausdehnung hat, befinden sich die Ionen zum Zeitpunkt der Beschleunigung nicht alle am gleichen Ort, so dass während des Beschleunigungspulses unterschiedliche Potenziale auf sie wirken. Außerdem werden die positiven Ionen aufgrund der Coulomb-Kräfte auseinander diffundieren, was zu unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen führt. Die Unterschiede in der kinetischen Energie der Ionen zum Zeitpunkt der Beschleunigung würden ohne Korrektur dazu führen, dass Moleküle mit gleicher Masse unterschiedliche Flugzeiten haben. Zur Kompensation dieser Flugzeitunterschiede werden die Ionen in einem elektrischen Entschleunigungsfeld abgebremst und dann in die entgegengesetzte Richtung wieder beschleunigt [56]; das ist die Funktion des Reflektrons (s. Abb. 4.1). Ionen mit einer hohen Energie dringen tiefer in das Reflektionsfeld ein und verbringen so mehr Zeit dort als Ionen mit einer niedrigeren Energie. Auf diese Weise werden die unterschiedlichen Startenergien einzelner Moleküle gleicher Masse kompensiert. Durch den Einsatz eines Reflektrons kann die Auflösung des Spektrometers so weit gesteigert werden, dass selbst Moleküle mit sehr ähnlichen Massen, wie zum Beispiel CO (28,0101 g/mol) und C_2H_4 (28,0532 g/mol), noch eindeutig identifiziert werden können. Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer hat eine Auflösung von $m/\Delta m = 3000$. Am Ende der Flugstrecke treffen die Ionen auf einen Vielkanal-detektor (*MCP*, engl. *multi channel plate*), der zeitaufgelöst ausgelesen wird. Auf diese Weise erhält man ein Spektrum mit der Anzahl der Moleküle aufgetragen gegen ihre Flugzeit, wie in Abb.4.2 gezeigt. Im idealen Fall, also bei gleicher Startenergie, gleicher Beschleunigung und gleicher Flugstrecke der Ionen, ist die kinetische Energie der Ionen das Produkt aus ihrer Ladung q und der Beschleunigungsspannung U , so dass gilt

$$qU = \frac{1}{2}mu^2 \quad (4.1)$$

wobei u die Geschwindigkeit und m die Masse ist. Mit $u = d/t$ ergibt sich daraus die Umrechnung von der Flugzeit t in die Masse:

$$m = \frac{2qU}{d^2}t^2$$

mit der Driftstrecke d .

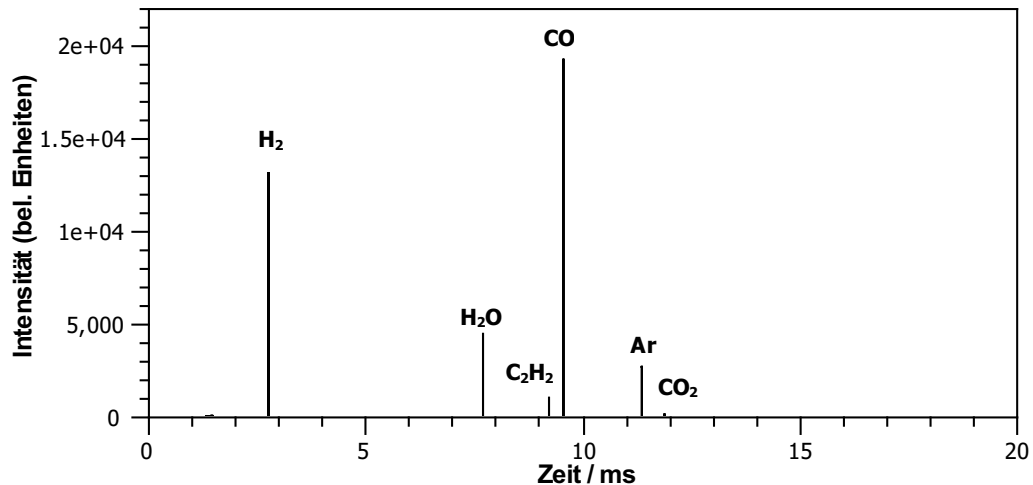


Abbildung 4.2.: Typisches Flugzeitspektrum aus dem Abgas einer brennstoffreichen Propan/Sauerstoff/Argonflamme ($\phi = 2,3$)

Wenn die Position der Düse relativ zur Brenneroberfläche variiert wird und an unterschiedlichen Positionen jeweils ein Massenspektrum aufgenommen wird, können Speziesprofile entlang der Flammenkoordinate erstellt werden. Auf diese Weise erhält man relativ schnell eine qualitative Aussage über den Verlauf verschiedenster Intermediate. Die Messung von absoluten Konzentrationen gestaltet sich deutlich schwieriger. Es muss zum einen berücksichtigt werden, dass verschiedene Spezies unterschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeiten haben. Des Weiteren ist auch die Wahrscheinlichkeit der Fragmentierung während der Ionisation sehr unterschiedlich. Eine Kalibrationsmessung, bei dem eine Gasmischung mit bekannten Konzentrationen mehrerer interessanten Spezies untersucht wird, kann benutzt werden, um den Einfluss dieser Effekte zu quantifizieren, wobei dies natürlich nur für stabile Spezies realisierbar ist.

Ein weiterer Nachteil dieser invasiven Methode ist, dass die Düse zur Probeentnahme das lokale Strömungsfeld der Flamme verändert und dadurch vor allem auch einen Einfluss auf die lokale Temperatur hat. Hartlieb et.al. [57] haben Temperaturprofile von laminaren Flammen mit und ohne Düse gemessen und dabei Abweichungen von rund 500 K verzeichnet. Dies muss bei dem Vergleich von gemessenen Speziesprofilen mit modellierten Flammen berücksichtigt werden; idealerweise indem parallel zu den Konzentrationsmessungen mit dem Molekularstrahl Massenspektrometer der Temperaturverlauf der Flamme mit Düse gemessen wird. Dann kann das gemessenen Temperaturprofil der Flammenmodellierung zugrunde gelegt werden und auf diese Weise wird der Einfluss der Düse auf die lokale Flammentemperatur in der Modellierung

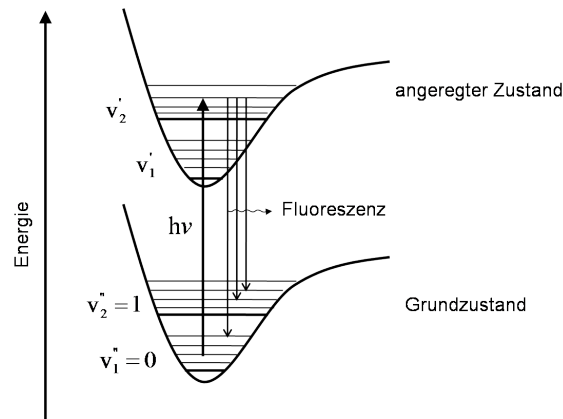


Abbildung 4.3.: Prinzip der Laser induzierten Fluoreszenz am schematischen Energiendiagramm für das OH-Radikal (v'' bezeichnet die Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand, v' die im angeregten Zustand. Die dünneren Linien repräsentieren die Rotationszustände.)

berücksichtigt.

4.2. Laserinduzierte Fluoreszenz

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) ist eine in der Verbrennungsforschung sehr verbreitete spektroskopische Methode zur Temperatur- und Konzentrationsmessung. Sie zeichnet sich insbesondere durch eine hohe Empfindlichkeit aus, so dass sie sich sehr gut für Messungen von Konzentrationen im ppm-Bereich und darunter eignet. Ein weiterer Vorteil ist der im Vergleich zu anderen optischen Methoden verhältnismäßig überschaubare apparative Aufwand. LIF ist ein zweistufiger Prozess: Das eingestrahelte Laserlicht wird zunächst vom untersuchten Molekül oder Atom absorbiert und im zweiten Schritt wird diese Energie in Form von Fluoreszenz wieder emittiert. Diese, somit durch den Laser induzierte Fluoreszenz, wird aufgenommen und ihre Intensität kann dann Aufschluss über die Konzentration der Spezies geben. Je nach zu untersuchendem System gibt es eine große Bandbreite unterschiedlicher Verfahren, auf die hier nicht alle im Detail eingegangen werden soll. Eine gute Übersicht bieten zum Beispiel [1, 52]. Im folgenden soll das Prinzip der LIF kurz erläutert werden, um dann die in dieser Arbeit verwendeten Methoden ausführlicher zu behandeln.

Trifft ein Lichtstrahl der Frequenz ν auf ein Molekül oder Atom, kann das Molekül Energie des Lichtes absorbieren und damit in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen, wenn die Lichtenergie $h \cdot \nu$ gleich der für den Übergang benötigten Energie

ist (siehe Abb.4.3). Die Wellenlängen ($\lambda = c/\nu$), bei denen Licht absorbiert werden kann, sind aufgrund der Quantelung der energetischen Zustände für jede Spezies unterschiedlich, so dass durch die Wahl der Wellenlänge eine ganz bestimmte Spezies nachgewiesen werden kann. Nach der Anregung wird das Molekül durch unterschiedliche, mit einander konkurrierende Prozesse wieder in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen. Ein solcher Prozess ist die spontane Emission eines Photons, die Fluoreszenz genannt wird; dieser ist in Abb.4.3 schematisch dargestellt. Dabei ist es nicht zwingend, dass die Fluoreszenz die gleiche Wellenlänge hat wie das ursprünglich eingestrahlte Licht; vielmehr kann der Zustand nach der Emission energetisch über oder unter dem Ausgangszustand liegen. Des weiteren sind Energietransferprozesse innerhalb des angeregten Zustands möglich, bevor das Molekül fluoresziert. Auf diese Weise wird sich die Fluoreszenz, die aus der Anregung mit einer Wellenlänge resultiert, auf einen weiten spektralen Bereich verteilen (s.u.).

In einem Atom wird der tiefstmögliche Energiezustand als Grundzustand bezeichnet, höhere Energiezustände sind angeregte Zustände [58]. Diese Anregungszustände sind eigentlich Zustände der Elektronen, die im Atom enthalten sind, und somit spricht man vom *elektronischen* Grundzustand bzw. von *elektronisch* angeregten Zuständen. Bei Molekülen sind in jedem dieser elektronischen Zustände zusätzlich unterschiedliche Vibrations- und Rotationszustände möglich, da die Atome eines Moleküls gegeneinander schwingen können und das ganze Molekül rotieren kann. In Abb. 4.3 sind für die beiden gezeigten elektronischen Zustände jeweils zwei Vibrationszustände mit wiederum einigen Rotationszuständen schematisch dargestellt.

Nicht jeder Vibrations-/Rotationszustand eines angeregten Zustands eines Moleküls kann von jedem Vibrations-/Rotationszustand des Grundzustands aus erreicht werden (bzw. umgekehrt im Fall der Fluoreszenz); welche Übergänge möglich sind, bestimmen eine Reihe von Auswahlregeln, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll (s. z.B. [59, 1]). Um eindeutig bestimmen zu können, welcher Übergang angeregt wird, hat sich in der Spektroskopie eine Notation eingebürgert, die hier kurz erklärt werden soll. Zunächst sind Übergänge zwischen Rotationszuständen nur möglich, wenn die Änderung der Rotationsquantenzahl, ΔJ 0, 1 oder -1 ist. Diejenigen Übergänge, bei denen $\Delta J = -1$ ist, werden P-Zweig genannt. Übergänge mit $\Delta J = 1$ heißen R-Zweig und mit $\Delta J = 0$ heißen Q-Zweig. Zur Bezeichnung einzelner Übergänge (oder Linien) wird zunächst der Zweig angegeben und danach in Klammern die Rotationsquantenzahl des angeregten Zustands. Der Index gibt weitere Informationen bezüglich des Energieniveaus des elektronischen Grundzustands, die beim OH-Radikal durch die

sogenannte Spin-Bahn-Kopplung weiter aufgespalten sind. Details hierzu finden sich in Textbüchern der Quantenphysik, aber auch in [1].

Für LIF Spektroskopie wird die Anregungsenergie durch Laserlicht geliefert, das durch das Probevolumen gestrahlt wird, und die resultierende Fluoreszenz wird aufgenommen. Von der Intensität der gemessenen Fluoreszenz kann dann auf die Spezieskonzentration und/oder die Temperatur geschlossen werden. Wie eingangs erwähnt, ist die Fluoreszenz allerdings nicht der einzige Prozess, der bei der Relaxation eines Moleküls von einem angeregten Zustand eine Rolle spielt, so dass ein Rückschluss von der Fluoreszenzintensität auf die Spezieskonzentration nur unter Berücksichtigung dieser konkurrierenden Prozesse aussagekräftig ist. Zur Illustration soll ein Zwei-Niveau-Modell, skizziert in Abb.4.4, betrachtet werden. Die beiden horizontalen Linien stellen zwei Energie-Niveaus dar, der Ausgangszustand ist mit 1 notiert. Mit den Pfeilen sind die Prozesse dargestellt, die einen Übergang in ein anderes Energieniveau zur Folge haben. b_{12} steht für die stimulierte Absorption (des eingestrahnten Laserlichts), b_{21} für die stimulierte Emission. Weitere Relaxationsprozesse sind die Fluoreszenz (A_{21}) und die Stoßlöschung (Q_{21}). Wenn ein angeregtes Molekül mit einem anderen Molekül kollidiert und dabei Energie abgibt und somit entspannt, wird dies (*stoß-*)löschen (*engl. quench*) genannt. Zwei weitere Prozesse, die mit der Fluoreszenz konkurrieren, sind die Prädissoziation (P) und die Photoionisation (W_{2i}), die aus Abschnitt 4.1 bereits bekannt ist. Diese werden im Folgenden nicht weiter betrachtet werden; Photoionisation ist bei den hier verwendeten sehr geringen Laserintensitäten in der Regel vernachlässigbar und Prädissoziation wird erst relevant, wenn bestimmte, prädissoziative Zustände angeregt werden (z.B. $v' = 3$ für das OH-Molekül [52, S. 128-155]).

Die Wahrscheinlichkeit, mit der Absorption und Emission induziert werden kann, hängt außer von der Energiedichte des Lichts von dem jeweiligen Molekül selbst ab. Diese Abhängigkeit ist durch die Einsteinkoeffizienten für stimulierte Absorption B_{12} und für stimulierte Emission B_{21} beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstanten für die stimulierte Absorption (b_{12}) und Emission (b_{21}) ergeben sich dann mit den Einsteinkoeffizienten und der Intensität des eingestrahnten Lasers I_ν zu

$$b = \frac{BI_\nu}{c} \quad (4.2)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission wird durch den Einstein A Koeffizienten beschrieben. Da die spontane Emission unab-

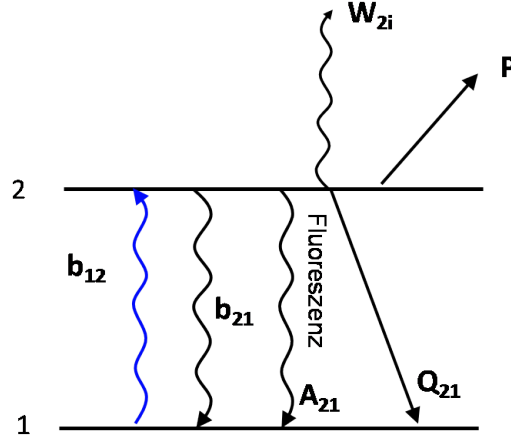


Abbildung 4.4.: Einfaches Zwei-Niveau-Modell zur Beschreibung der Prozesse im LIF (nach [1])

hängig von dem eingestrahnten Laser ist, ist A_{21} gerade die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission bzw. der Fluoreszenz. Q_{21} ist die Geschwindigkeitskonstante für die Stoßlöschung. Wenn $b_{12} + b_{21} = A_{21} + Q_{21}$, oder mit anderen Worten, wenn die “netto” stimulierte Absorptionsrate gleich der Summe der Raten für Fluoreszenz und Quenchen ist, dann wird dies Sättigung genannt. Mit 4.2 kann dann eine Sättigungslaserintensität definiert werden:

$$I_{sat}^{\nu} = \frac{(A_{21} + Q_{21})c}{B_{12} + B_{21}} \quad (4.3)$$

Bleibt die Intensität des eingestrahnten Lasers deutlich darunter ($I_{\nu} \ll I_{sat}^{\nu}$), ist die resultierende Fluoreszenz eine lineare Funktion der eingestrahnten Laserleistung (s. Abb. 4.5) und ist gegeben durch

$$F = \frac{h \cdot \nu}{c} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot l \cdot A \cdot N_1^0 \cdot B_{12} \cdot I_{\nu} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (4.4)$$

In Gleichung 4.4 ist Ω der Detektionswinkel, $\frac{\Omega}{4\pi}$ ist also der Anteil der gesamten Fluoreszenz, der mit dem Aufnahmegerät erfasst wird. l ist die Länge des Probevolumens und A die Brennpunktfläche des Laserlichts. N_1^0 ist die Anzahl der Moleküle im Grundzustand (Zustand 1) vor der Anregung (zur Zeit $t = 0$), also die gesuchte Größe. Wie bereits erwähnt, können sich Moleküle in unterschiedlichen Energiezuständen befinden. Hat man ein Volumen mit N Molekülen, werden sich die Moleküle auf unterschiedliche Energiezustände verteilen; wie diese Verteilung im Einzelnen aussieht, hängt von

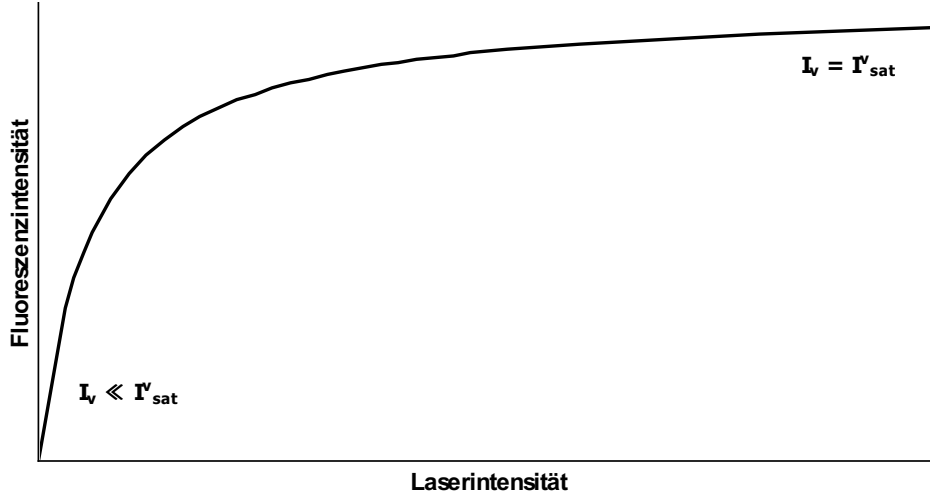


Abbildung 4.5.: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der eingestrahnten Laserintensität

der Temperatur und den für das gegebene Molekül möglichen Zuständen ab. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich eine sogenannte Boltzmannverteilung ein, die durch Gleichung 4.5 gegeben ist [59]:

$$N_i = N \frac{g_i e^{\epsilon_i/kT}}{\sum_j g_j e^{\epsilon_j/kT}} \quad (4.5)$$

wobei ϵ_i die Energie und g_i die Entartung (oder das statistische Gewicht) des Zustands i ist. N_i ist die Teilchenanzahldichte in Zustand i und k ist die Boltzmannkonstante. Die Laufvariable j läuft über alle möglichen Zustände, die das Molekül bevölkern kann.

Die Herleitung der Gleichung 4.4 lässt sich in der Literatur zu laserdiagnostischen Methoden nachlesen (z.B. [1, 59]), so dass hier nur das Ergebnis gezeigt wird. Aus der Gleichung lässt sich aber gut erkennen, welche Faktoren die Fluoreszenz beeinflussen und wo die Schwierigkeiten in der Interpretation der Messdaten liegen. Wie zu erwarten, hängt die Fluoreszenz von der Intensität I_v und der Energie $h \cdot \nu$ des eingestrahnten Laserlichts sowie der Größe des Probenvolumens ($l \cdot A$) ab. Der Einstein-B-Koeffizient quantifiziert die Rate, mit der das eingestrahlte Licht absorbiert wird. Der Term $A/(A + Q)$ ist die Fluoreszenzquantenausbeute, die ein Maß für die Effizienz der Fluoreszenz ist. Je größer die Löschrates Q_{21} im Verhältnis zur Fluoreszenzrate A_{21} ist, desto geringer wird die Quantenausbeute und somit auch das Signal. Je höher der Druck und somit die Dichte des untersuchten Systems, desto größer wird die Löschrates, so dass die Stoßlöschung mit steigendem Druck immer wichtiger wird.

Außerdem hängt die Löschrates von den spezifischen Stoßpartnern und ihrer Energie ab, sie ist also zusätzlich eine Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Um also quantitative Aussagen aufgrund von LIF-Messungen machen zu können, muss die Löschrates bekannt sein, oder es müssen Methoden entwickelt werden, mit denen sie in der Auswertung eliminiert werden kann. Für ersteres können Messungen des Löschverhaltens des untersuchten Systems vorgenommen werden, was bei stationären Flammen insbesondere bei niedrigen Drücken zwar durchaus realisierbar aber auch sehr zeitaufwändig ist. In dieser Arbeit wurde für die Konzentrationsmessung von Eisenatomen eine Methode gewählt, bei der die Löschrates nicht bekannt sein muss, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wird. In Abschnitt 4.2.1 wird näher erklärt, wie bei der Temperaturmessung mit OH-LIF die Löschrates berücksichtigt wurden.

Das in Abb. 4.4 dargestellte Modell und die davon abgeleitete Gleichung 4.4 sind eine gute Beschreibung der Prozesse, die in atomarem LIF stattfinden. Bei zwei-atomigen Molekülen, wie dem OH-Radikal, ergibt sich eine deutlich komplexere Situation, wie in Abb. 4.3 bereits angedeutet. Hier ist beispielhaft eingezeichnet, dass sich bei Molekülen jeder elektronische Zustand weiter aufteilt in verschiedene Schwingungszustände (v' bzw. v''), die wiederum unterschiedliche Rotationszustände haben können. Bei der Anwendung von LIF-Verfahren an Molekülen ergeben sich daraus weitreichende Konsequenzen. Zum einen folgt aus der Fülle der möglichen Energiezustände, dass eine große Anzahl möglicher Übergänge angeregt werden kann. Bei der Wahl der Anregungswellenläng(en) für ein Experiment kann einerseits die vorhandene Ausrüstung des Labors (insbesondere des Lasers) berücksichtigt werden, und muss andererseits bedacht werden, welche Übergänge die besten Ergebnisse für das jeweilige Versuchsziel liefern. Bei der Messung von Temperaturen mit OH-LIF sind unter Umständen andere Übergänge sinnvoll als bei der Messung von OH-Konzentrationen in der Flamme. Die unterschiedlichen Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen verursachen noch einen weiteren Effekt. Stößt ein angeregtes Molekül mit einem anderen Molekül zusammen, gibt es nun eine Reihe von möglichen Energietransferprozesse. Zum einen kann, analog zum Atom, das angeregte Molekül elektronisch gelöscht werden und wieder in den elektronischen Grundzustand zurück kehren. Hierbei geht das Molekül nicht zwingend in den selben Rotationszustand zurück, aus dem es angeregt wurde, das Resultat ist aber wie beim atomaren LIF, dass dieser Prozess konkurrierend zur Fluoreszenz steht. Stöße mit anderen Molekülen können aber auch zur Folge haben, dass sich der energetische Zustand nur wenig ändert, und dass das Molekül in einen anderen Schwingungs- bzw. Rotationszustand innerhalb des angeregten Zu-

stands übergeht. Hierbei spricht man von VET (*engl.: Vibrational Energy Transfer*) und RET (*engl.: Rotational Energy Transfer*). Da das Molekül durch diese Prozesse im elektronisch angeregten Zustand bleibt, ändert sich dadurch nicht die gesamte Fluoreszenzausbeute. Allerdings erstreckt sich die Fluoreszenz nach der Anregung eines Übergangs dadurch über einen weiten Wellenlängenbereich. Zudem verlängern diese Prozesse in der Regel die Fluoreszenzlebensdauer.

Aus dem Effekt von RET und VET auf die Fluoreszenz ergeben sich einige experimentelle Überlegungen. Die breite spektrale Verteilung der Fluoreszenz aus einem angeregten Übergang bedeutet, dass mit breitbandiger Aufnahme der Fluoreszenz, etwa durch eine CCD-Kamera oder eine weite Öffnung des Monochromators, das Signal maximiert werden kann. Dahingegen können durch die spektral und zeitlich aufgelöste Messung der Fluoreszenz Erkenntnisse zum Verständnis von RET- und VET-Prozessen gewonnen werden. In solchen Untersuchungen wurde bereits festgestellt, dass die bei einem Stoßprozess ausgelösten Prozesse (Fluoreszenzlöschung, RET, VET) sehr von dem jeweiligen Stoßpartner abhängen [60, 61, 62, 63]. An der Universität Bielefeld wurde ein Programm entwickelt, LASKIN [64], das diese Prozesse für OH- und CH-Radikale simuliert, und somit zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren berechnen kann. Dieses Wissen ist insbesondere wichtig zur quantitativen Bestimmung von Radikalkonzentrationen in der Flamme, spielt aber auch bei der Temperaturmessung eine gewisse Rolle, worauf in Abschnitten 4.2.1 und 6.3 noch näher eingegangen wird.

4.2.1. Temperaturmessung mit OH-LIF

Zur Bestimmung der Flammentemperatur mit LIF wird der Zusammenhang aus Gleichung 4.5 benutzt; das heißt, es wird die Besetzungsverteilung von zwei oder mehr Rotationszuständen gemessen, um dann mit Gleichung 4.5 die Temperatur zu bestimmen. Um diese Besetzungsverteilung zu messen, gibt es unterschiedliche Verfahren; in dieser Arbeit wurde die für stationäre Verbrennungsprozesse üblichste Methode verwendet, der sogenannte Anregungsscan. Dabei werden mit einem abstimmbaren Laser eine Reihe von Rotations-Vibrations-Übergänge aus dem Grundzustand angeregt und die resultierende Fluoreszenz wird aufgenommen. Wie zuvor beschrieben (s. Gleichung 4.5), ist die Besetzung der einzelnen Rotationszustände im Grundzustand temperaturabhängig, so dass auch die Anzahl der Moleküle, die bei einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird, von der Temperatur abhängt. Somit ist dann auch die Intensität der resultierenden Fluoreszenz eine Funktion der Temperatur, so dass mit dem gemessenen

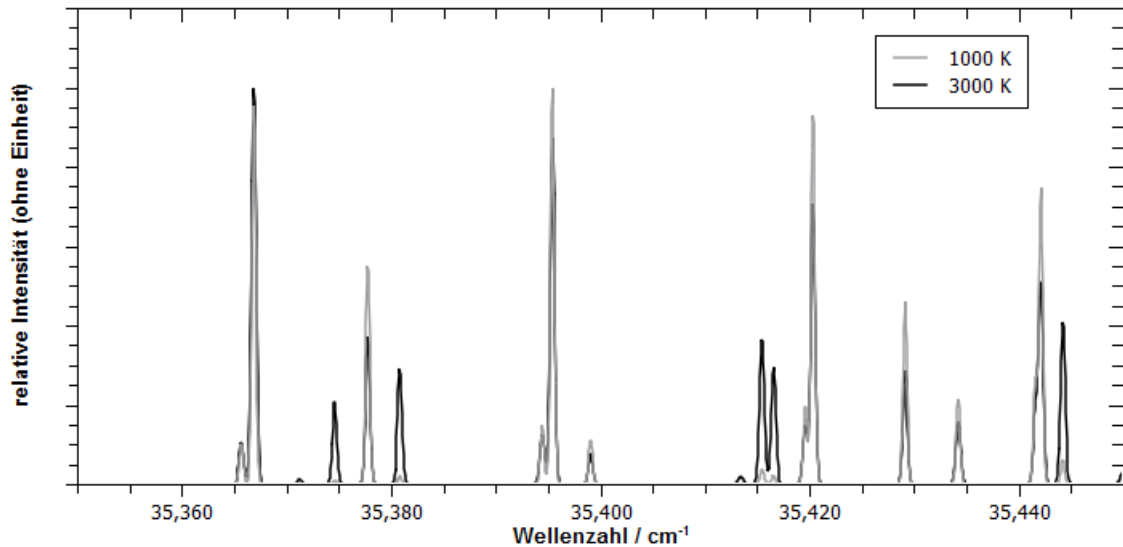


Abbildung 4.6.: Simulierte OH-LIF Anregungsspektren für Temperaturen von 1000 K und 3000 K (simuliert mit LIFBASE für 70mbar). Die Abhängigkeit des Spektrums von der Temperatur ist deutlich zu erkennen.

Anregungsspektrum die Temperatur bestimmt werden kann (s. Abb. 4.6).

Um nun aus einem gemessenen Spektrum die Temperatur zu bestimmen, wird ein simuliertes Spektrum an die Messdaten angepasst, indem die Temperatur in der Simulation variiert wird. In dieser Arbeit wurde hierfür ein Programm von J. Heinze [65] verwendet, welches durch Minimierung der Fehlerquadratsumme das simulierte Spektrum an die Messdaten anpasst.

Wie bereits erwähnt, besteht nach der Anregung eines Übergangs neben der direkten spontanen Emission zusätzlich zum Löschen die Möglichkeit, dass durch Kollision mit anderen Molekülen Rotationsenergietransfer (RET) innerhalb des angeregten Vibrationszustands induziert wird. Daher muss für jeden angeregten Übergang die Neubesetzung des angeregten Zustands aufgrund dieser Prozesse berechnet werden, so dass die resultierende Fluoreszenz bestimmt werden kann. In dem Programm von J. Heinze wird hierfür eine konstante Gaszusammensetzung angenommen, die dem Abgas einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme entspricht. Diese Vereinfachung ist zulässig, da die RET Raten nur eine geringe Abhängigkeit von der genauen Gaszusammensetzung aufweisen [65].

Das Programm von J. Heinze berücksichtigt zusätzlich den Effekt der Linienverbreiterung, also die Tatsache, dass sowohl die Absorption als auch die Fluoreszenz nicht nur

bei genau einer Frequenz auftritt, sondern über eine gewisse Breite verteilt ist. Zusätzlich zur natürlichen Linienbreite, die sich aus der endlichen Dauer der Fluoreszenz ergibt (s. z.B. [59]), hat diese Verbreiterung zwei weitere Ursachen, die zu wesentlich größeren Linienbreiten führen. Zum einen bewegen sich die Moleküle, während sie absorbieren und fluoreszieren, welches die sogenannte Dopplerverbreiterung zur Folge hat. Zum anderen geschieht es, dass die Moleküle, während sie absorbieren oder fluoreszieren, mit anderen Molekülen kollidieren und der Absorptions- oder Emissionsprozess somit unterbrochen wird. Eine Welle der Frequenz ν mit einer endlichen Dauer τ hat eine Bandbreite

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi\tau},$$

so dass die Verbreiterung umso größer wird, je häufiger die Moleküle kollidieren. Die Dopplerverbreiterung ist in erster Linie eine Funktion der Temperatur, da sie von der Geschwindigkeit der Moleküle abhängt. Die Stoßverbreiterung dagegen spielt insbesondere bei hohen Drücken eine Rolle, da die Wahrscheinlichkeit der Kollision der fluoreszierenden bzw. absorbierenden Moleküle umso größer wird, je höher der Druck (und damit die Dichte) des Gases ist.

OH-LIF zur Messung von Temperaturfeldern wurde bereits in vielen stationären Flammensystemen erfolgreich angewandt, sowohl bei niedrigen [31, 66, 67] als auch bei hohen Drücken [65], und auch mit anderen Methoden, wie z.B. CARS und Raman-spektroskopie, validiert [68, 69].

4.2.2. Konzentrationsmessung mit LIF

Das Verfahren, welches für die Messung von Eisenatomkonzentrationen benutzt wurde, ist von der Gruppe von Prof. Aldén der Universität Lund entwickelt worden. Es wurde ursprünglich zur Messung von absoluten OH-Konzentrationen verwendet [70], ist aber auch schon zur Bestimmung von Eisenatomkonzentrationen benutzt worden [31].

In Abb. 4.7 ist das Prinzip schematisch dargestellt. Der Laserstrahl durchquert die Flamme in x-Richtung (s. Abb. 4.7). Durch Absorption des Laserlichts verringert sich die Intensität des eingestrahnten Lichts entlang der x-Richtung und somit auch die resultierende Fluoreszenz. Durch die Aufweitung des Laserstrahls entlang der Flammenkoordinate (z-Richtung) können die Messungen zweidimensional durchgeführt werden. Für diese eindimensionale Flamme bedeutet das, dass mit einer Messung das Profil der Eisenatomkonzentration in den ersten 15 mm der Flamme bestimmt werden kann.

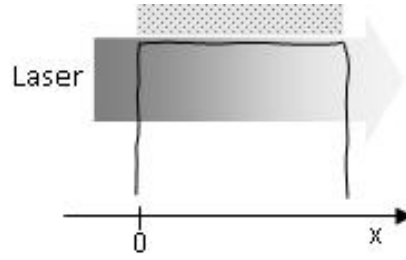


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung der Absorptionsmethode zur Messung von Eisenatomkonzentrationen

Die resultierende Fluoreszenz wird hier als Maß für die Laserabsorption benutzt, die über das Lambert-Beer-Gesetz mit der Teilchendichte N verbunden ist:

$$I(x) = I_0 \exp \left[\int_0^x \sigma_0 N(y) dy \right] \quad (4.6)$$

wobei $I(x)$ die Laserintensität an der Stelle x und I_0 die Intensität an der Stelle $x = 0$ ist. σ_0 ist der sogenannte effektive Absorptionsquerschnitt, eine in der Laserspektroskopie übliche Art die Absorptionsrate zu beschreiben, wobei Gleichung 4.7 den Zusammenhang mit der in Abschnitt 4.2 eingeführten Terminologie aufzeigt.

$$\sigma_0 = B_{12} \frac{h \cdot \nu}{c}. \quad (4.7)$$

Wenn nun der Laser einmal in x -Richtung (I_{vor}) und einmal in entgegengesetzter Richtung ($I_{rück}$) durch das Probenvolumen gestrahlt wird, ergibt sich aus Gleichung 4.4, dass das Verhältnis $R(x)$ der resultierenden Fluoreszenz gleich dem Verhältnis der eingestrahlteten Intensität ist:

$$R(x) = \frac{F_{vor}(x)}{F_{rück}(x)} = \frac{I_{vor}(x)}{I_{rück}(x)}. \quad (4.8)$$

Das ist dadurch bedingt, dass die sich Terme für den Detektionswinkel, die Absorptionsrate, die lokale Quantenausbeute und die Teilchendichte herauskürzen lassen. Abb. 4.8 zeigt links die Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Position x einmal bei der Einstrahlung von links (vor) und einmal bei der Einstrahlung von rechts ($rück$). Rechts in der Abbildung ist das Verhältnis der beiden Intensitäten ($R(x)$) und der natürliche Logarithmus des Verhältnisses gezeigt. Mit 4.6 lässt sich nun die Teilchendichte als

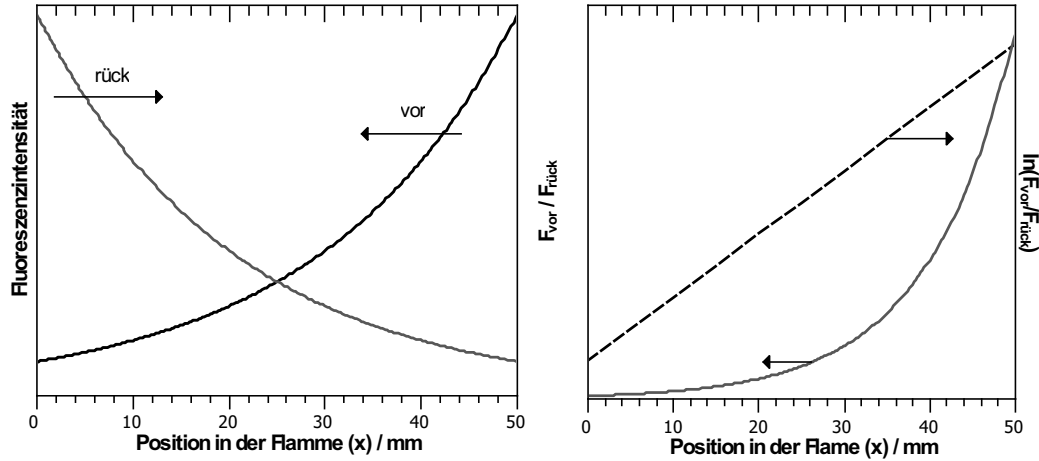


Abbildung 4.8.: Fluoreszenz nach der Einstrahlung von links (*vor*) und von rechts (*rück*) (links), sowie das resultierende Verhältnis $R(x)$ und dessen natürlicher Logarithmus (rechts). Die Graphen basieren auf modellierten Daten.

Funktion der Position x und des Verhältnisses $R(x)$ ausdrücken (siehe [70]):

$$N(x) = \frac{1}{2\sigma_0} \frac{d}{dx} \ln \left[\frac{F_{vor}(x)}{F_{rück}(x)} \right] \quad (4.9)$$

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass absolute Teilchendichten gemessen werden können, ohne dass Informationen über das Löschverhalten vorhanden sein müssen. Bei der Anwendung in eindimensionalen Flammen kann zusätzlich davon ausgegangen werden, dass die Absorption in die x -Richtung (*vor*) sich genauso verhält wie in der entgegengesetzten Richtung (*rück*). Es ist also ausreichend, die Fluoreszenz aus einer Anregungsrichtung zu messen und sie dann um die zentrale Achse der Flamme zu spiegeln. Da die Teilchendichte N bei gleichem Abstand vom Brenner y in x -Richtung konstant ist (Eindimensionalität), ergibt der Logarithmus in Gleichung 4.9 eine Gerade, wovon sich die Steigung leicht errechnen lässt. Bei der Bestimmung von σ_0 müssen auch wieder die Linienverbreiterungsprozesse, die schon in 4.2.1 diskutiert wurden, bedacht werden [70, 71]. $N(x)$ ist die Dichte der Teilchen, die das Licht der eingestrahnten Frequenz absorbieren. Zur Bestimmung der Gesamteilchendichte der untersuchten Spezies muss nun noch mit Gleichung 4.5 die Verteilung auf die unterschiedlichen Energieniveaus berücksichtigt werden. Daten für die Energie und die Entartung der einzelnen Zustände finden sich zum Beispiel bei NIST [72].

In den letzten drei Kapiteln wurden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen

theoretischen Grundlagen eingeführt. Bevor im Kapitel 6 die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt werden, sollen im nächsten Kapitel die experimentellen Aufbauten und die Messdatenauswertung beschrieben werden.

5. Versuchsaufbau und Datenauswertung

5.1. Brennkammer und Flamme

Die experimentellen Untersuchungen wurden an einer eindimensionalen Flamme, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, durchgeführt. Der Brenner besteht aus einer Sintermatrix aus Bronze (Durchmesser 50 mm) mit einer integrierten Wasserkühlung durch ein Kupferrohr ($\phi = 5$ mm), eingefasst in ein Gehäuse aus Edelstahl. Bei einem der verwendeten Brenner war ein Thermoelement (Typ K, $\emptyset = 1$ mm) kurz unter der Brenneroberfläche ~ 15 mm tief parallel zur Oberfläche eingelassen, um die Brenner-temperatur zu messen. Bei den Messungen mit dem Massenspektrometer wurde über den Brenner ein Quarzrohr gesteckt, das ~ 25 mm über den Brennerrand herausragte (s. Abb. 5.1). Dies war zur Stabilisierung der Flamme nötig, insbesondere wenn die Düse zur Molekularstrahlentnahme in der Reaktionszone der Flamme war. Da die Untersuchungen an einer Niederdruckflamme gemacht wurden, war der Brenner in eine Brennkammer integriert (s. Abb. 5.2), wobei die Flamme von oben nach unten brennt. Die Gasflüsse wurden mit Massenflussreglern (*MFR*, von MKS) geregelt. Bereits außerhalb der Brennkammer werden die Gasflüsse von Sauerstoff (Reinheit 99,995%), Pro-

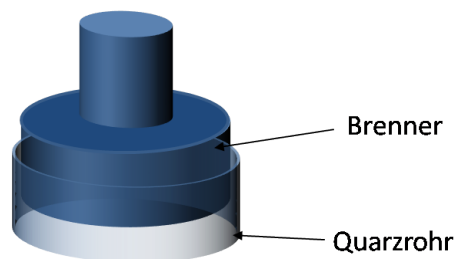


Abbildung 5.1.: Brenner mit Quarzrohr zur Stabilisierung der Flamme bei Massenspektrometer-Messungen

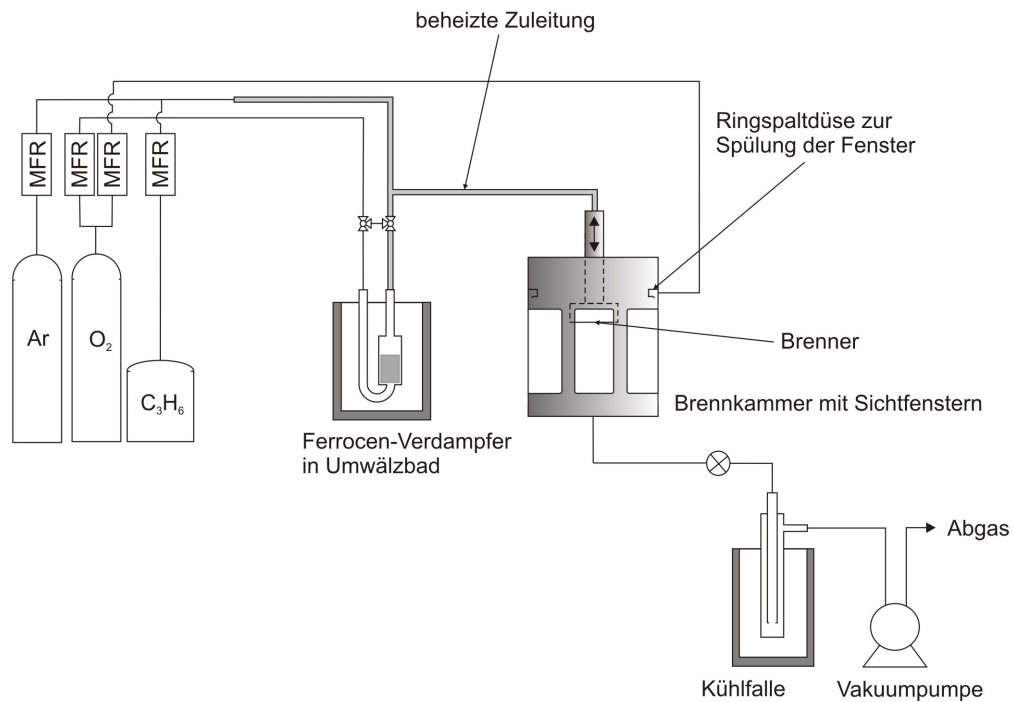


Abbildung 5.2.: Aufbau der Brennkammer

pen (Reinheit 99,995%) und Argon (Reinheit 99,998%) gemischt. Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), welches bei Normaldruck- und -temperatur ein Feststoff ist, wurde in einem Wirbelbettverdampfer verdampft. Der Verdampfer war in ein Umwälzthermostat (Thermo Haake) getaucht, so dass die Verdampfertemperatur konstant gehalten werden konnte. Bei Versuchen mit Ferrocen wurde der Argonfluss durch den Verdampfer gelenkt und das verdampfte Ferrocen wurde so zum Brenner transportiert. Bei Vergleichsmessungen ohne Ferrocen wurde der Argonfluss durch einen Bypass am Verdampfer vorbei gelenkt. Um sicher zu stellen, dass das verdampfte Ferrocen auf dem Weg zum Brenner nicht auskondensiert, wurden die Leitungen nach dem Verdampfer mit elektrischen Heizwicklungen auf mindestens 10 K über der Verdampfertemperatur geheizt. Auch die Sauerstoff- und Propenleitung wurde aus diesem Grund geheizt, damit auch nach dem Mischen der Gase Kondensation ausgeschlossen werden kann. Die Brennerkühlung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 5.2 nicht gezeigt. Auch hier wurde ein Umwälzthermostat zur Regulierung einer konstanten Brennerkühlwassertemperatur verwendet. Dieses war auf 338 K eingestellt; wiederum um zu vermeiden, dass Ferrocen im Brenner auskondensiert. Bei höheren Kühlwassertemperaturen beginnt das Kühlwasser im Brenner zu verdampfen, was zu Pumpschwierigkeiten des

Umwälzthermostats führt.

Der Druck in der Brennkammer wurde mit einer Vakuumpumpe bei 70 hPa konstant gehalten. Der Druck wurde mit einem Druckaufnehmer gemessen und durch ein Nadelventil eingestellt, auf diese Weise konnten die Druckschwankungen unter 0,3 hPa gehalten werden. Zwischen Brennkammer und Pumpe wurde das Gas durch eine Kühlfalle geleitet, um das bei der Verbrennung produzierte Wasser auszukondensieren und so die Pumpe zu schonen. Die Kühlfalle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei sehr ähnliche zylindrische Brennkammern verwendet, die beide von Dr. Ulf Bergmann konstruiert wurden. Die ersten Versuche wurden mit dem Massenspektrometer durchgeführt. Die dabei verwendete Brennkammer hat, im Gegensatz zu der in Abb. 5.2 gezeigten, nur ein rundes Fenster in zentraler Position und war somit für die späteren optischen Messungen nicht geeignet. Der Innendurchmesser dieser ersten Brennkammer ist 300 mm, die Höhe beträgt 400 mm. Die zweite Brennkammer, die für die optischen Messungen gebaut wurde, hat sechs rechteckige Fenster, wie in Abb. 5.2 angedeutet. Durchmesser und Höhe betragen je 400 mm. Das Abpumpen der Abgase erfolgt über einen Ringspalt am unteren Innenumfang der zylindrischen Kammer, so dass eine gleichmäßige Verteilung der Pumpleistung gewährleistet ist. Bei beiden Brennkammern ist der untere Flansch wassergekühlt, bei der zweiten werden auch die "Fensterrahmen" durch Kanäle im Gehäuse mit Wasser gekühlt. Da die Fenster bei Versuchen mit Ferrocen sonst sehr schnell verschmutzen, wurde eine Ringspaltdüse zur Spülung der Fenster mit Argon eingebaut. Die Argonspülung wurde mit einem Massenflussregler auf 2 slm eingestellt; ein größerer Durchfluss hatte zur Folge, dass die Randbereiche der Flamme sichtbar gestört wurden. Der Brenner kann, wie in Abb. 5.2 angedeutet, in der Höhe verstellt werden; die Flamme brennt jeweils in vertikaler Richtung von oben nach unten. Insgesamt wurden Flammen mit vier verschiedenen Stöchiometrien untersucht, wie in Tabelle 5.1 aufgelistet.¹

Durch Regelung der Temperatur des Umwälzthermostats kann die Ferrocen-Konzentration in der Flamme eingestellt werden. Der Dampfdruck von Ferrocen wurde mit einer Antoine-Gleichung berechnet, die Antoine Koeffizienten dazu basieren auf einer An-

¹Die Einheit für den Volumenstrom ist hier in Standard Liter pro Minute (slm) angegeben, so dass die angegebenen Flüsse den Zahlen entsprechen, die an den Massenflussreglern eingestellt werden. Standarddruck zur Umrechnung des Volumenstroms in einen Massenstrom ist bei den hier verwendeten Reglern von MKS 101,3 kPa, die Standardtemperatur beträgt 273,15 K.

Tabelle 5.1.: Übersicht über die untersuchten Flammen

Nr.	φ	C_3H_6 / slm	O_2 / slm	Argon / slm	Druck / hPa	u_{Gas} / cm/s
1	2,3	0,966	1,88	0,948	70	50
2	1,25	0,619	2,227	0,948	70	50
3	1,0	0,517	2,329	0,948	70	50
4	0,75	0,407	2,440	0,948	70	50

Tabelle 5.2.: Ferrocen-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verdampfertemperatur ($\dot{V}_{\text{Ar}} = 0,948$ slm, $T_{\text{Ar}} = 298$ K, $p_{\text{Verdampfer}} = 70$ hPa, $\dot{V}_{\text{gesamt}} = 3,794$ slm)

Verdampfertemperatur / °C	Ferrocenkonzentration in der Flamme / ppm
50,0	28
60,0	64
65,0	95

passung der Gleichung an Messungen von Siddiqi und Atakan [73]:

$$\log(p/\text{kPa}) = 9,78 - \frac{3800}{(T/\text{K})} \quad (5.1)$$

Der Druck im Verdampfer wurde durch Druckmessungen in den Leitungen direkt vor und direkt nach dem Verdampfer bestimmt. Dabei wurde ein Druckabfall im Verdampfer von 24 hPa festgestellt. Der Mittelwert zwischen den Drücken vor und nach dem Verdampfer wurde als Verdampferdruck angenommen und betrug 880 ± 40 hPa bei einem Argon-Durchfluss von 0,948 slm und einem Brennkammerdruck von 70 hPa. Daraus lässt sich mit dem idealen Gasgesetz und Gleichung 5.1 der Ferrocenanteil in der Flamme berechnen (siehe Tabelle 5.2). Dabei wurde angenommen, dass das Argon vollständig mit Ferrocendampf gesättigt ist, wenn es den Verdampfer verlässt. Diese Annahme wurde in einem separaten Versuch überprüft. Argon wurde bei verschiedenen Verdampfertemperaturen für 20 min durch den Verdampfer und direkt danach durch einen gekühlten Schlauch geleitet, so dass das Ferrocen wieder auskondensiert ist. Das auskondensierte Ferrocen wurde mit einer definierten Menge an Toluol ausgespült, und die Konzentration von Ferrocen wurde anschließend mit einem UV-Spektrometer gemessen. Die Massen an verdampftem Ferrocen entsprachen den berechneten Massen (mit Abweichungen von maximal 9 %), wie in Abb. 5.3 ersichtlich. Durch die Schwankungen im Verdampferdruck von ± 40 hPa ergeben sich mögliche Abweichungen bei der Ferrocenkonzentration von ± 5 %.

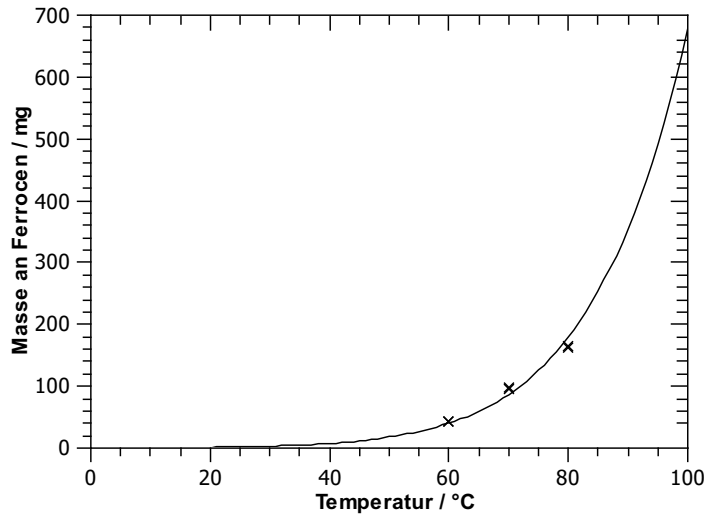


Abbildung 5.3.: Gemessene und berechnete Masse an verdampftem Ferrocen bei unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen ($p_{\text{Verdampfer}} = 920 \text{ hPa}$, $\dot{V}_{\text{Ar}} = 0,948 \text{ slm}$, gemittelt über 20 min)

5.2. Molekularstrahl-Massenspektrometer

Bei den Versuchen mit dem Molekularstrahl-Massenspektrometer war die Brennkammer mit dem Massenspektrometer verbunden, wie in Abb. 5.4 ersichtlich. Die Quarzdüse hatte eine runde Öffnung von 0,1 mm Durchmesser, in der Zwischenkammer herrschte ein Druck von 10^{-4} - 10^{-3} hPa. Nach dem Kupferskimmer wurde der Molekularstrahl, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, auf 10^{-6} hPa in der Ionisationskammer expandiert. Der Druck in der Flugkammer lag zwischen 10^{-8} und 10^{-7} hPa. Das hier verwendete Flugzeitmassenspektrometer (Kaesdorf) hatte zusätzlich eine Nachbeschleunigung nach dem Reflektron. Die Nachbeschleunigung erhöht die Ionenenergie und damit die Sensitivität des Detektors (MCP). Durch die Lage direkt vor dem Vielkanaldetektor wird die Geschwindigkeit der Ionen durch den Nachbeschleuniger nicht stark verändert. Wenn die Ionen auf den Vielkanaldetektor treffen, lösen sie einen Spannungspuls aus. Diese Spannungspulse werden an einen Rechner weitergegeben, sobald eine gewisse Schwellenspannung überschritten wird. Da die Intensität der Pulse nicht registriert wird, ist die Information pro Zeitintervall nur "Signal" oder "kein Signal". Ein Spektrum mit unterschiedlichen Intensitäten, wie in Abb. 4.2 gezeigt, kommt durch die Aufsummierung sehr vieler Einzelmessungen zustande. Die Auflösung der Flugzeitskala wurde auf 400 ps pro Kanal eingestellt, was bei einer Messung bis 20 ms Flugzeit zu einem Spektrum mit $5 \cdot 10^7$ Datenpunkten führt; dies stellte

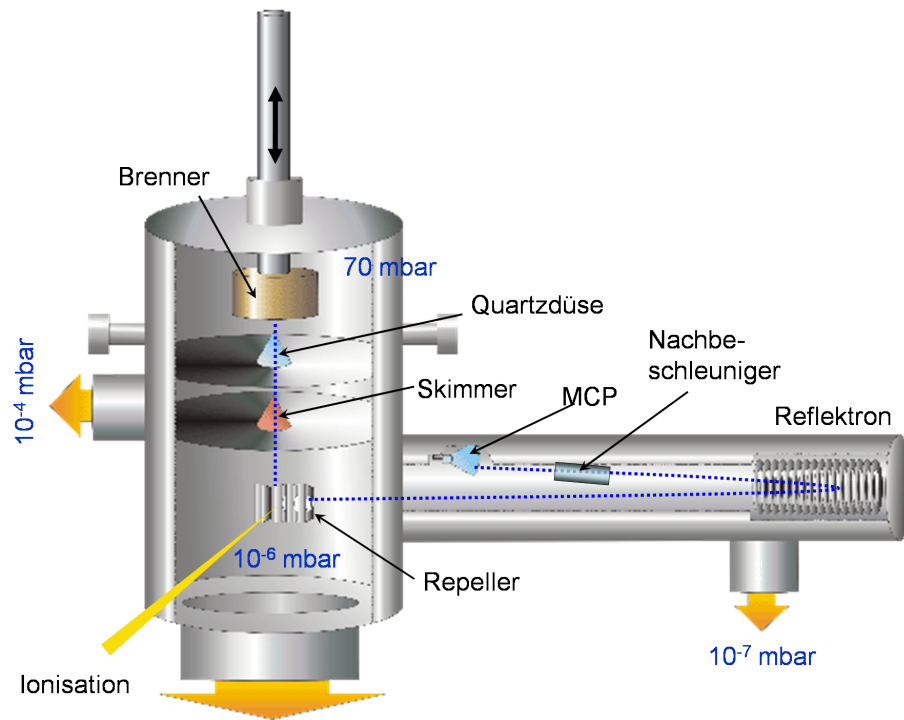


Abbildung 5.4.: Versuchsaufbau für Messungen mit dem Molekularstrahl-Massenspektrometer

Tabelle 5.3.: Einstellungen des Massenspektrometers

	Einstellung
Elektronenstrahlenergie	15 eV
Repeller (Beschleunigung)	2,49 kV
Vielkanaldetektor (MCP)	2,1 kV
Nachbeschleunigung	5,0 kV

einen guten Kompromiss zwischen Massenauflösung und Datenmenge dar. Bei den ersten Messungen fand die Ionisation durch einen Elektronenstrahl statt. Die Einstellungen des Massenspektrometers sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Dauer des Elektronenstrahls und des Beschleunigungspulses waren typischerweise jeweils $1 \mu\text{s}$.

Die Messreihen wurden bei einem Abstand Düse-Brenner von etwa 1 mm begonnen. Ein kleinerer Abstand war nicht praktikabel, da eine Zerstörung der Quarzdüse das Massenspektrometer hätte nachhaltig beschädigen können. Die Entfernung von Brenneroberfläche zur Düsen Spitze wurde beim Einbau des Brenners kalibriert und dann außen an einer definierten Stelle mit einem Messschieber gemessen. Stufenweise wurde der Brenner nach oben bewegt, wobei ca. alle 0,5 mm eine Messung stattfand, so dass Konzentrationsprofile mit ~ 15 Messpunkten entlang der Flamme erstellt werden

konnten. Die resultierenden Spektren an jedem Messpunkt waren das Resultat von 800,000 Einzelmessungen.

Da bei den Messungen mit der Elektronenionisation keine eisenhaltigen Spezies nachgewiesen werden konnte, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Ionisation auf Photonionisation umgestellt. Hierfür wurde ein gepulster KrF-Excimerlaser (Lambda Physics) bei 248 nm verwendet, was einer Energie von 5,0 eV entspricht. Für atomares Eisen mit einer Ionisationsenergie von 7,9 eV [43] und mehreren Übergängen um 248 nm [72] ist dies ausreichend für einen Zweiphotonenprozess wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Die Pulsenergie lag bei 150 mJ. Der Laserstrahl wurde mit einem Quarzglas umgelenkt, so dass die Leistung auf ca. 10% des genannten Wertes reduziert war. Er wurde mit einer Linse ($f = 500$ mm) in die Ionisationskammer fokussiert, um das Ionisationsvolumen möglichst klein zu halten. Bei den Messungen mit Laserionisation wurde die Einstellung des Vielkanaldetektors auf 2,3 kV für ein optimales Signal korrigiert.

Für die Auswertung der Flugzeitspektren wurde zunächst folgende Korrelation zur Umrechnung von Flugzeit in Masse verwendet:

$$m = a \cdot t^2 + b \cdot t + c. \quad (5.2)$$

Nach Gleichung 4.1 ist die Masse zwar proportional zum Quadrat der Zeit, allerdings zeigt sich beim Vergleich der Flugzeitspektren mit bekannten Massenspektren, dass Gleichung 5.2 den Zusammenhang im realen System mit Variationen in der Startenergie, Beschleunigung und Flugstrecke der Ionen besser wiedergibt. Die Anpassungsparameter a , b und c wurden ermittelt, indem drei bis vier bekannten Signale im Flugzeitspektrum eine Masse zugeordnet wurde. Im nächsten Schritt wurde an jedes Signal eine Gaussfunktion angepasst, die dann integriert wurde, um die gezählten Moleküle dieser Masse zu erhalten. Bei einigen Massen, die sehr dicht beieinander liegen, mussten überlappende Gaussfunktionen angepasst werden (s. beispielhaft Abb. 5.5).

Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, können auf diese Weise nur relative Konzentrationsverläufe gemessen werden. Um absolute Konzentrationen zu erhalten wäre es notwendig, Kalibrationsmessungen mit einer bekannten Gaszusammensetzung durchzuführen, so dass Unterschiede der einzelnen Spezies bezüglich ihrer Ionisationswahrscheinlichkeit und eventueller Fragmentierungseffekte korrigiert werden können. Dies wurde hier nicht durchgeführt, weil zunächst die relative Änderung der Konzentrationsprofile von Flammen mit und ohne Ferrocen Zugabe untersucht wurde. Da der

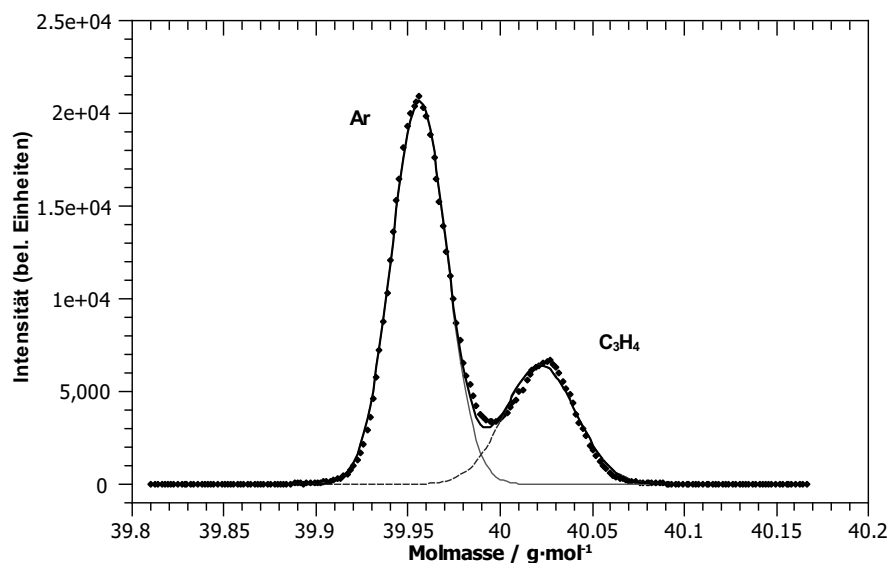


Abbildung 5.5.: MBMS Peaks von Ar und C₃H₄ mit angepassten Gaussfunktionen

Schwerpunkt der Arbeit auf der Messung von eisenhaltigen Spezies lag, die bei den Messungen mit dem Massenspektrometer nicht nachgewiesen werden konnten, wurde die Quantifizierung der Konzentrationen nicht weiter verfolgt.

5.3. LIF-Messungen

Der Aufbau für die LIF-Messungen ist in Abb. 5.6 schematisch dargestellt. Der Laserstrahl für die Anregung kam von einem Nd:YAG-Laser gepumpten Farbstofflaser (LambdaPhysics). Nach einem Umlenkspiegel wurde der Strahl mit einer Linse ($f = -50$ mm) aufgeweitet, bevor mit einer Schlitzblende ein Strahl von ca. 5×25 mm geformt wurde. Mit einem Quarzglas wurde vor der Schlitzblende ein kleiner Anteil herausreflektiert, um eine direkte Reflektion des Laserstrahls auf dem Brenner oder der Brennkammer zu erzeugen. Dieser Reflex wurde bei der Auswertung der Daten als Maß für die Intensität des eingestrahlteten Lasers verwendet, die deutliche Puls-zu-Puls Variationen aufwies. Messungen der Fluoreszenz einer Farbstofflösung (Rhodamin 6G) in einer Quarzküvette haben gezeigt, dass diese Reflektion tatsächlich proportional zur Laserintensität ist. Zur Aufnahme der Fluoreszenz wurde eine bildverstärkte CCD-Kamera (PCO) mit UV-Objektiv (Nikon) verwendet. Davor waren zwei Filter (Schott UG11 und WG295) positioniert, um Laserstreulicht und Flammenleuchten zu unterdrücken. Die Belichtungszeit der Kamera war auf 20 ns eingestellt, der Öffnungs-

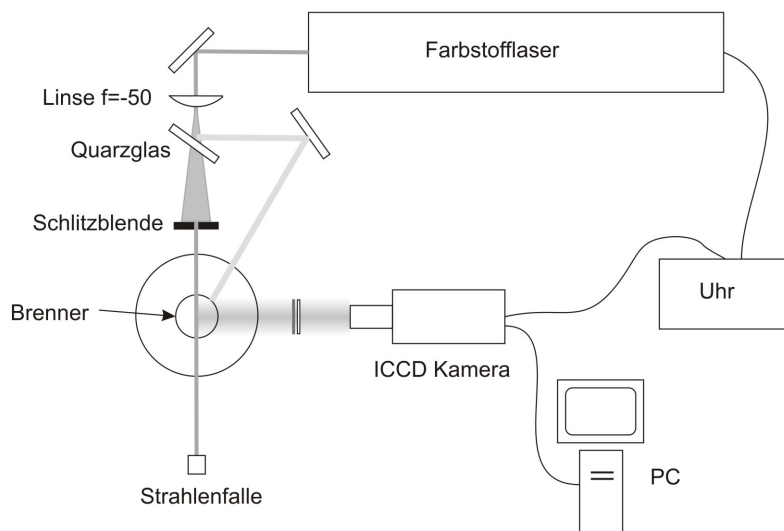


Abbildung 5.6.: Versuchsaufbau für LIF-Messungen

zeitpunkt wurde von einem Pulsgenerator gesteuert, der mit dem Puls des Nd:YAG Lasers getriggert wurde. Die Kamera hat eine Auflösung von 1024×1280 Pixel, wobei für diese Arbeit zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses jeweils 2×2 Pixel zusammengefasst wurden. Auf einem Teil des Bildes, deutlich entfernt von der Flamme, wurde die direkte Reflektion des Lasers auf Brenner oder Brennkammer aufgenommen (s. Abb. 5.8). Anhand dieser hatte jedes Bild ein Maß für die relative Laserleistung bei dem jeweiligen Puls. Der Brenner wurde so positioniert, dass der gut ausgebildete, stabile Bereich des Laserstrahls gerade unterhalb der Brenneroberfläche lag. Die Randbereiche des Laserstrahls wiesen deutlich mehr Varianz in der Intensität auf, was durch die Aufweitung noch verstärkt wurde. Mit einem Laserstrahl von 20 – 25 mm Höhe konnte mit einer Messung die gesamte Reaktionszone der Flamme untersucht werden; anders als bei den Messungen mit dem Massenspektrometer, wo für jede Position in der Flamme eine neue Messung gemacht wurde.

Für die Temperaturmessungen mit OH-LIF wurde die $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,0)^2$ Bande gewählt, welches einer Anregung um 282 nm entspricht. Der verwendete Laserfarbstoff

²Diese Notation beschreibt die Zustände des Moleküls bevor und nach der Anregung. X steht für den elektronischen Grundzustand, A für den ersten elektronisch angeregten Zustand, der mit dem Zustand X über spin-erlaubte Übergänge verbunden ist. Σ steht für Zustände mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahl von 0, während Π für Zustände mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahl von 1 steht. Der obere Index steht für die Multiplizität des Zustands (2 für Duplett), das $+$ für eine symmetrische Wellenfunktion. (1,0) ist die in der Spektroskopie übliche Notation für eine Anregung aus dem unteren Vibrationsniveau ($v'' = 0$) in das Vibrationsniveau $v' = 1$ im angeregten Zustand. Detailliertere Erläuterungen finden sich z.B. in [1].

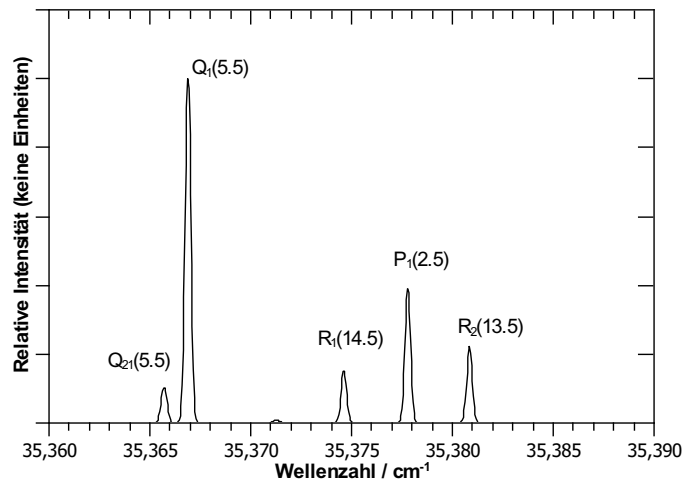


Abbildung 5.7.: Gewählte Übergänge für OH-LIF Temperaturmessungen (LIFBASE Simulation bei 2500 K)

war Rhodamin 6G gelöst in Methanol. Angeregt wurde mit der dritten Harmonischen des Nd:YAG Lasers. Durch anschließende Verdopplung der Frequenz der Laseremission des Farbstoffs wurden die benötigten Wellenlängen um 281,5 - 283 nm erreicht. In ersten Messungen wurden 21 Rotationslinien in dem Wellenlängenbereich von 281,9 - 282,8 nm ($35360,7 - 35473,6 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Hierbei wurde alle 0,001 nm jeweils über 16 Bilder gemittelt, so dass das resultierende Spektrum aus 900 Bildern bestand. Bei einer Pulsfrequenz des Nd:YAG Lasers von 10 Hz dauerte ein Anregungsscan knapp 25 Minuten. In späteren Messungen hat sich bewährt, nur fünf Übergänge zwischen 282,5 - 282,75 nm auszuwählen (s. Abb. 5.7) aber dafür alle 0,0005 nm über 16 Bilder zu mitteln. Auf diese Weise wurde die Messdauer unwesentlich geändert, die Auflösung des Spektrums aber verdoppelt, was zu einer besseren Anpassung des Spektrums führte. Dieser Ausschnitt wurde aus folgenden Gründen gewählt. Die beiden Linien des Q-Zweigs erlauben eine gute Abschätzung der Sättigung: je größer das Maß der Sättigung, desto höher wird der $Q_{21}(5.5)$ Peak. Die anderen drei Linien sind sehr temperaturempfindlich, da die beiden Linien des R-Zweiges bei steigender Temperatur an Intensität zunehmen, während die $P_1(2.5)$ Linie kleiner wird (s. auch Abb. 4.6). Zusätzlich wurden vor jeder Messung 400 Bilder ohne Laseranregung aufgenommen, um den Untergrund aufgrund von Flammenleuchten und anderen Lichtquellen im Labor zu bestimmen. Diese wurden später subtrahiert.

Für die Eisenatom LIF-Messungen war der Aufbau der gleiche, allerdings wurde nun der Farbstoff Rhodamin B benutzt, um nach der Verdopplung die benötigte Wellen-

länge von 296,69 nm zu erhalten. Damit wurde der $a\ ^5D_4 \rightarrow y\ ^5F_5$ Übergang von Eisen angeregt, welches ein sehr starker Übergang ist und so ein gutes Signal trotz der geringen Eisenkonzentration in der Flamme ermöglicht. Wie in 4.2.2 beschrieben, ist für die Bestimmung der Eisenkonzentration die Absorption des Laserstrahls von Bedeutung. Daher wurde bei der konstanten Wellenlänge pro Flamme über 1224 Pulse gemittelt, wobei 4 Bilder gemittelt aus je 256 Pulsen aufgenommen wurden. Zusätzlich zu Bildern ohne Laser wurden nun auch Messungen mit Laseranregung von Flammen ohne Ferrocen gemacht, so dass auch der Untergrund aufgrund von Laserstreulicht vom Signal abgezogen werden konnte. Für jede der drei untersuchten Stöchiometrien wurden dem Gasfluss 28 ppm, 64 ppm und 95 ppm Ferrocen zugegeben.

5.4. Auswertung der LIF-Daten

Die Auswertung der LIF-Daten erfolgte größtenteils mit selbstgeschriebenen Programmen in der Programmiersprache Python [74]. Im Folgenden sollen diese Programme und die Annahmen, die bei der Analyse getroffen wurden, kurz erläutert werden.

Eine typische unbearbeitete Aufnahme aus den OH-LIF Messungen ist in Abb. 5.8 gezeigt. Die Strömungsrichtung der Gase ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Um das Rauschen zu minimieren, war es nötig, über einige Pixel zu mitteln. Dafür wurde zunächst die Annahme getroffen, dass der zentrale Bereich der Flamme eindimensional ist, und die Pixel jeweils 8 mm rechts und links der Mittellinie wurden zusammengefasst. Auch entlang der Strömungsrichtung z wurden 2 Pixelreihen (entsprechend 0,162 mm) zusammengefasst. Hiervon wurde zunächst der Untergrund an der entsprechenden Stelle des Bildes (Aufnahme ohne Laseranregung) abgezogen. Anschließend wurde der Wert durch die gemittelte Intensität aus dem Bereich der Laserreflektion (s. Abb. 5.8) dividiert, um Änderungen in der Fluoreszenzintensität aufgrund variierender Laserintensität herauszurechnen. Auf diese Weise wurde für jede Höhe z entlang der Flamme ein Fluoreszenzspektrum erzeugt, an das mit dem LIF-Programm ein berechnetes Spektrum angepasst wurde (s. 4). Abbildung 5.9 zeigt ein gemessenes OH-Spektrum mit dem angepassten Spektrum und den resultierenden Residuen (unterer Teil der Abbildung).

Spektren aus Flammen mit Ferrocen-Zugaben zeigten eine zusätzliche Linie, die nicht auf einen OH-Übergang zurückzuführen ist. Diese Linie konnte dem Eisenübergang $a^3F \rightarrow v^5F^\circ$ zugeordnet werden [72]. Vor der Anpassung der Spektren mit dem LIF-

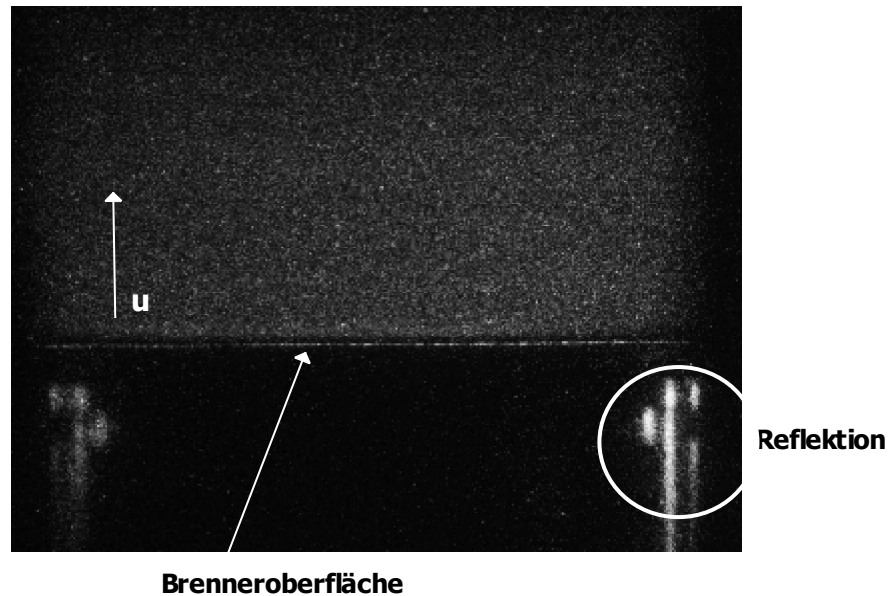


Abbildung 5.8.: Aufnahme der Fluoreszenz bei 282,67 nm

Programm wurde diese Linie daher mit einer Gauss-Funktion angepasst und diese wurde dann von dem Spektrum abgezogen. Beispielfhaft ist dies für ein Spektrum in Abb. 5.10 gezeigt. gezeigt.

Bei der Bestimmung der Eisenatomkonzentration an einer Position in der z -Richtung der Flamme muss zunächst die Fluoreszenz in Abhängigkeit von x bestimmt werden (Abb. 5.11(a)). Dafür wurden jeweils vier Pixelreihen zusammengefasst, um das Rauschen zu verringern. Nach dem Abzug des Untergrunds, ermittelt aus Aufnahmen ohne Laseranregung, wurde wieder durch die Intensität aus dem Bereich der Laserreflektion dividiert. Von dem Ergebnis wurde noch der Untergrund aufgrund von Laserstreulicht aus Aufnahmen der Flamme ohne Ferrocenzugabe abgezogen, und die resultierenden Kurven wurden mit einem gleitenden Durchschnitt Verfahren geglättet. Durch Spiegelung um die Mittelachse wurde das Verhältnis $R(x)$ (s. Gleichung 4.8), bzw. dessen natürlicher Logarithmus, gebildet. An die resultierende Kurve wurde mithilfe der eingebauten Routine von SciPy eine Gerade angepasst, mit dessen Steigung durch Gleichungen 4.9 und 4.5 die Teilchendichte berechnet werden konnte. Hierbei musste bedacht werden, dass die Annahme der Eindimensionalität für die Randbereiche der Flamme nicht gültig ist; daher wurde die Anpassung der Geraden nur für die mittleren

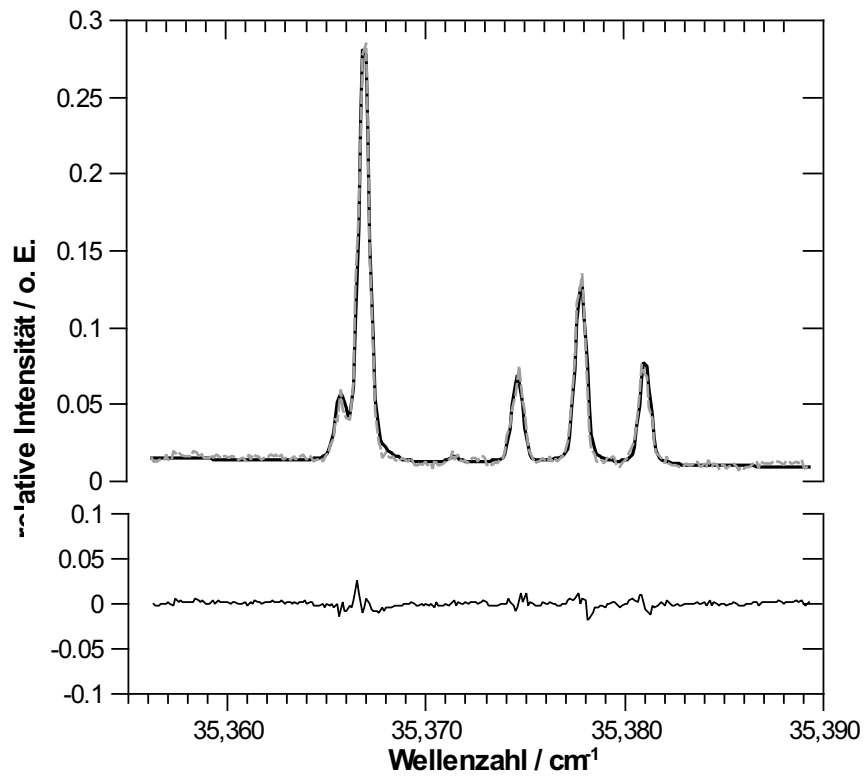


Abbildung 5.9.: Vergleich von gemessenem (grau gestrichelte Linie) und angepasstem OH-Spektrum (angepasste Temperatur: 2543 K). Im unteren Teil der Abbildung sind die Residuen aufgetragen.

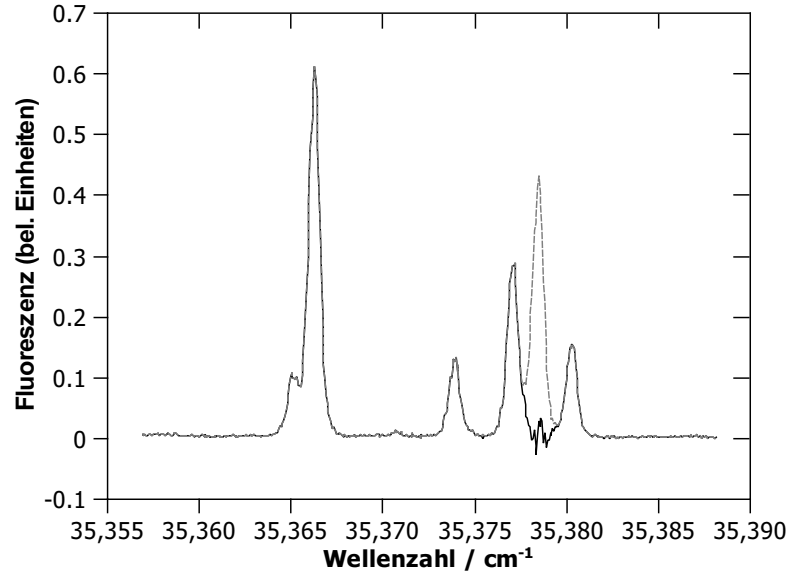


Abbildung 5.10.: OH-LIF Spektrum einer Flamme mit Ferrocenabgabe und resultierendes Spektrum nach Abzug einer angepassten Gaussfunktion an der Linie, die nicht zum OH-Spektrum gehört.

32 mm der Flamme vorgenommen (s. Abb. 5.11(b)).

Zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts σ_0 für Gleichung 4.9 wurde die Vorgehensweise von Versluis et al. [70] übernommen. Bei einer dopplerverbreiterten (und daher gaussförmigen) Linie ist der Absorptionsquerschnitt durch folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \cdot \frac{1}{100} \cdot f_{12} \cdot \frac{2}{\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \cdot \Delta\nu_{Doppler}}. \quad (5.3)$$

Hier sind e und m_e die Ladung und Masse des Elektrons, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und c ist die Lichtgeschwindigkeit. f_{12} ist die Oszillatorenstärke des angeregten Übergangs und wurde mit dem von Banfield und Huber [75] gemessenen $\log(gf)$ -Wert von -0,39 berechnet. Mit der Entartung des unteren Zustands $g_1 = 9$ ist die Oszillatorenstärke somit $f_{12} = 0,0453$. $\Delta\nu_{Doppler}$ ist die Halbwertsbreite der Gauss'schen Linienbreite (in cm^{-1}), die sich aus der Laserlinienbreite und der Dopplerlinienbreite zusammensetzt. Diese wurde gemessen, indem ein Scan entlang der Anregungslinie gemacht wurde und die Fluoreszenz gegen die Wellenlänge aufgetragen wurde (s. Abb. 5.12). $\Delta\nu_{Doppler}$ wurde der angepassten Gaussfunktion entnommen. Mit einer Linienbreite von $0,526 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich somit ein Absorptionsquerschnitt $\sigma_0 = 7,1944 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

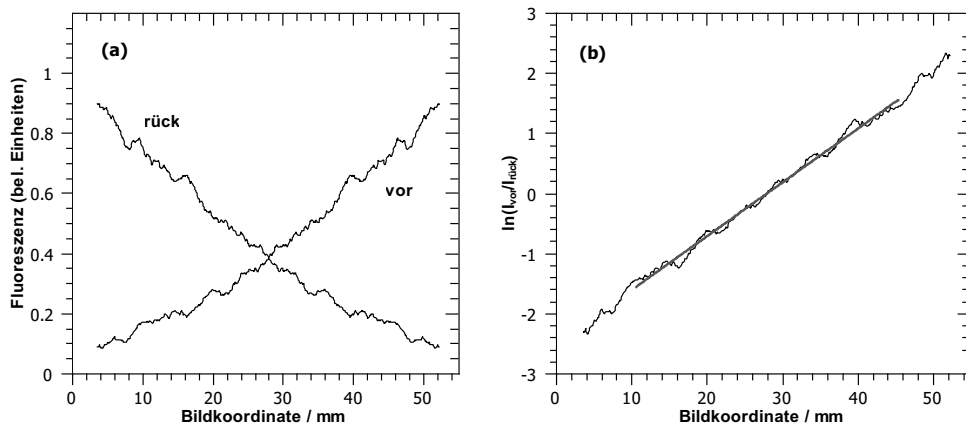


Abbildung 5.11.: Absorption entlang der x -Richtung (vor) und gespiegelt um die Flammenmittellachse (rück) (a) und der resultierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit angepasster Gerade (b)

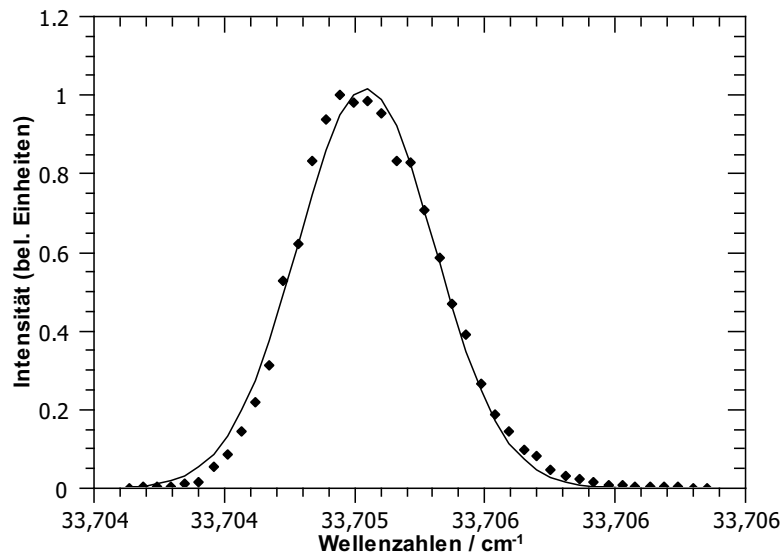


Abbildung 5.12.: Gemessene Eisenlinie bei 296,69 nm (33705 cm^{-1}) (Symbole) und angepasste Gaussfunktion (Linie)

Die mit den hier beschriebenen Methoden gemessenen Daten sollen nun im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert werden, wobei auch ein Vergleich mit Flammensimulationen wie in Kapitel 3 beschrieben gemacht wird.

6. Ergebnisse und Diskussion

Gemessene Konzentrations- und Temperaturprofile entlang der Verlaufscoordinate der Flammenreaktionen liefern wertvolle Daten zur Validierung von Flammenmodellen bzw. Reaktionsmechanismen, wie in Kapitel 3 beschrieben. Während bereits viele Arbeiten zur Messung von Majoritätenspezies der Flamme sowie Intermediaten und Radikalen wie OH veröffentlicht wurden, an denen Mechanismen, die die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen modellieren, validiert und weiterentwickelt werden, gibt es bisher nur vereinzelte Messungen zu Konzentrationsverläufen von Additiven und den daraus resultierenden Spezies in der Flamme. In dieser Arbeit wurden Flammen mit Ferrocen-Zusatz untersucht, wobei besonderes Interesse den Konzentrationsverläufen von atomaren Eisen und eisenhaltigen Spezies galt.

Erste Messungen wurden mit dem Molekularstrahl-Massenspektrometer durchgeführt, da mit dieser Methode bei einer Messung die Konzentrationen einer großen Anzahl verschiedener Spezies simultan gemessen werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 6.1 diskutiert. Allerdings war es mit dieser Methode nicht möglich, Eisen bzw. eisenhaltige Spezies in der Flamme nachzuweisen, so dass hierfür laserspektroskopische Messungen verwendet wurden. Die Ergebnisse der Temperatur- und Eisenkonzentrationsmessungen mit laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie werden in den Abschnitten 6.3 und 6.4 vorgestellt. Parallel zu den Messungen wurden eine Reihe von Simulationen durchgeführt. Die Flammenmodellierungen erlauben einen direkten Vergleich zu den gemessenen Konzentrations- und Temperaturprofilen und werden daher zusammen mit den Messungen vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 6.2 werden außerdem die Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen unter Flammenbedingungen (bezüglich Konzentration, Druck und Temperatur) vorgestellt, da diese die Interpretation der Messergebnisse mit dem Massenspektrometer unterstützen.

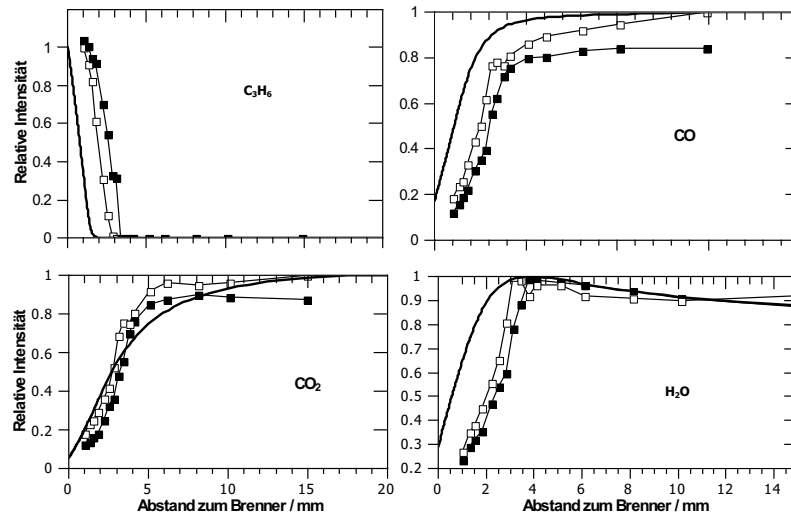


Abbildung 6.1.: Konzentrationsprofile der Majoritätenspezies einer brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 2,3$) (Linien: Simulation, Symbole: Messung; weiß: ohne Ferrocen, schwarz: mit 42 ppm Ferrocen). Der Effekt von Ferrocen in der Simulation ist so gering, dass die Profile in den Graphen nicht zu unterscheiden sind.

6.1. Massenspektrometer

In Abb. 6.1 sind die gemessenen Konzentrationsprofile der Hauptspezies einer brennstoffreichen Flamme mit 42 ppm und ohne Ferrocen im Vergleich mit den modellierten Profilen bei gleichen Bedingungen gezeigt. Bei den Flammensimulationen wurden gemessene Temperaturprofile der Flamme mit und ohne Ferrocen vorgegeben [31]. Die Kurven sind jeweils auf das Maximum der Flamme ohne Ferrocen normiert. Es ist ersichtlich, dass die Zugabe von Ferrocen einen messbaren Effekt auf die Flammenchemie hat. Der Vergleich der Flammen mit und ohne Ferrocen zeigt, dass die Konzentrationsprofile der Majoritätenspezies durch die Zugabe von Ferrocen um 0,3 - 0,7 mm in Strömungsrichtung verschoben werden. Dies deutet auf eine Reduktion der Flammengeschwindigkeit hin, wie sie auch an anderen Flammen mit Eisenadditiven gemessen wurde [3, 4, 76, 77, 78].

Die Simulationen zeigen diesen Effekt nur minimal, so dass in Abb. 6.1 die Ergebnisse der Simulationen mit und ohne Ferrocen als einzige Linie erscheinen. Ein Grund für diese Diskrepanz zwischen Modell und Experiment könnte sein, dass in dem Modell bisher nur Reaktionen von Eisenspezies mit Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser und OH implementiert sind. Die einzigen Kohlenwasserstoffreaktionen mit Eisenspezies in dem

Mechanismus sind die mit dem Methylradikal zu Methan oder Methanol. Dabei ist es gerade bei brennstoffreichen Flammen durchaus denkbar, dass Reaktionen mit CO und auch C₂- und C₃-Verbindungen eine Rolle spielen. Beim Vergleich von Messung und Simulation fällt außerdem auf, dass die gemessenen Profile um etwa 1 mm vom Brenner weg verschoben sind. Das kann zum einen an der Kalibrierung der Höhenmessung liegen. Da der optische Zugang zur Brennkammer nicht auf der Höhe der Düse war, konnte die Brennerposition nicht optisch kontrolliert werden. Der Fehler im absoluten Abstand zur Brenneroberfläche ist daher -0,5 bis 0,2 mm. Für den relativen Abstand zwischen den Messungen einer Testserie kann von $\pm 0,2$ mm ausgegangen werden. Zum anderen stellt die Düse zur Entnahme des Molekularstrahls eine Störung der Flamme dar, die auch einen Effekt auf die Konzentrationsprofile in der Flamme haben wird. Hartlieb et al. [57] haben gezeigt, dass die Flammentemperatur durch die Düse um bis zur 500 K unter der Temperatur der ungestörten Flamme liegt. Insbesondere ein langsamerer Anstieg der Temperatur, also ein flacheres Temperaturprofil, hätte schon eine Verschiebung der modellierten Konzentrationsprofile weg vom Brenner zur Folge. Dies ist in Abb. 6.2 gezeigt, für die die Flamme ohne Ferrocen ohne vorgegebenes Temperaturprofil simuliert wurde (das heißt, die Energieerhaltungsgleichung wurde gelöst, s. a. Abschnitt 3.2). Das simulierte Temperaturprofil hat eine deutlich geringere Steigung, auch wenn die Maximaltemperatur mit 2400 K deutlich über der gemessenen Maximaltemperatur von 2030 K liegt. Der langsamere Anstieg der Temperatur zu Beginn der Flamme führt somit zu einer besseren Übereinstimmung der modellierten Konzentrationsprofile mit den Messungen.

Der Effekt von Ferrocen auf die Flammenintermediate CH₂O, C₃H₃, C₅H₅ und C₆H₆ ist in Abb. 6.3 gezeigt. Formaldehyd (CH₂O) spielt insbesondere in der frühen Flammenchemie nahe der Flammenfront eine wichtige Rolle. Die Rußbildung in der Flamme beruht auf der Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die anschließend zu Partikeln konglomerieren. Die Bildung des ersten aromatischen Rings ist dabei der geschwindigkeitskontrollierende Schritt, so dass der Einfluss von Ferrocen auf den Konzentrationsverlauf von Benzen (C₆H₆) von besonderem Interesse ist. Die Propargyl (C₃H₃) und Cyclopentadienyl (C₅H₅) Radikale sind wiederum wichtige Vorläufer für Benzen [36] und sind demnach auch bei Untersuchung zur Rußbildung interessant.

Auch bei den Intermediaten zeigt sich in den gemessenen Profilen der Einfluss des Ferrocens auf die Position der Flamme relativ zum Brenner und damit auf die Flammengeschwindigkeit sehr deutlich. Zudem hat Ferrocen bei den hier gezeigten Inter-

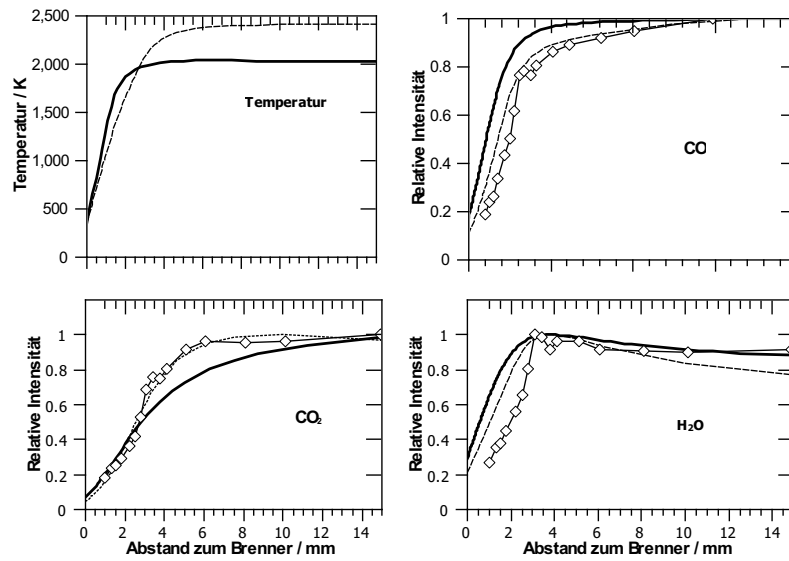


Abbildung 6.2.: Effekt unterschiedlicher Temperaturprofile auf modellierte Konzentrationsprofile im Vergleich mit den Messungen aus Abb. 6.1 ($\varphi = 2,3$) (durchgezogen: Simulation mit gemessenem Temperaturprofil, gestrichelt: Simulation mit berechnetem Temperaturprofil, Symbole: Messungen ohne Ferrocen)

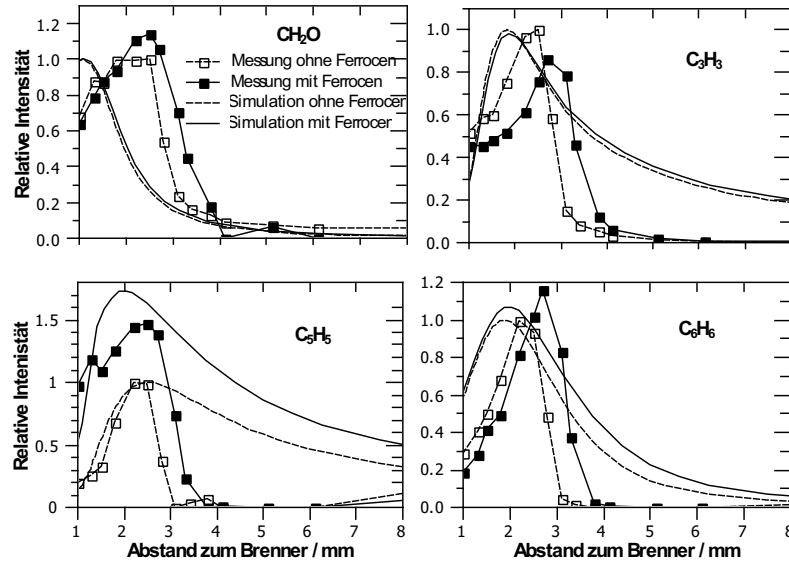
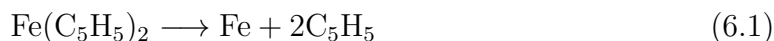


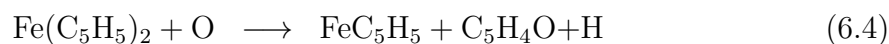
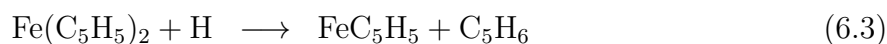
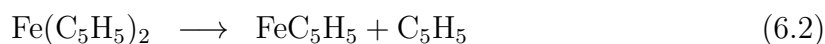
Abbildung 6.3.: Konzentrationsverläufe von Flammenintermediaten einer brennstofffreien Flamme ($\varphi = 2,3$) mit und ohne Zugabe von 42 ppm Ferrocen

mediaten einen Einfluss auf die maximalen Konzentrationen: Die Konzentration von CH_2O steigt um 15%, die von C_3H_3 sinkt um 15%, die von C_5H_5 steigt um 40% und die von C_6H_6 steigt um 20%, wenn der Flamme Ferrocen zugegeben wird. Der deutliche Anstieg in der C_5H_5 -Konzentration kann durch das zusätzliche C_5H_5 erklärt werden, das bei der Dissoziation des Ferrocens entsteht. Die Reduktion der C_3H_3 Konzentration und die Erhöhung der C_6H_6 -Konzentration deuten darauf hin, dass das Ferrocen zusätzlich zur Flammengeschwindigkeit auch die Reaktionswege der Benzenformation beeinflusst. Auch die Erhöhung der CH_2O -Konzentration belegt, dass der Einfluss von Ferrocen in der Flamme deutlich komplexer ist als eine gleichförmige Reduzierung der Flammengeschwindigkeit.

Anders als die experimentellen Daten, zeigen die modellierten Konzentrationsverläufe auch bei den meisten Intermediaten nur geringfügige Änderungen, wenn der Flamme Ferrocen zugefügt wird. Ein leichter Anstieg in der Konzentration ist beim Benzen zu sehen, wobei auch der geringer ist als in den Messungen. Dagegen steigt die maximale modellierte C_5H_5 -Konzentration um 75% gegenüber einer 40% Erhöhung im Modell. Dieser Effekt wurde zunächst dem vereinfachten Einschrittmechanismus zugeschrieben, mit dem der Zerfall des Ferrocens im Modell beschrieben wird:



In folgenden Simulationen wurde daraufhin ein detaillierter Mechanismus für den Zerfall von Ferrocen von Hirasawa et al. [79] berücksichtigt:



Allerdings führte die Einbindung dieser Reaktionen nicht zu einer signifikanten Änderung der C_5H_5 Konzentrationsprofile. Auch eine Änderung der Aktivierungsenergie für die Reaktion 6.1 innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen [80] führte nicht zu einer Reduzierung der C_5H_5 Konzentration. Daraus wird geschlossen, dass die Abweichung der modellierten Profile von den gemessenen nicht auf die C_5H_5 bildenden Reaktionen zurückzuführen ist, sondern auf Unsicherheiten in dem Mechanismus für den Abbau

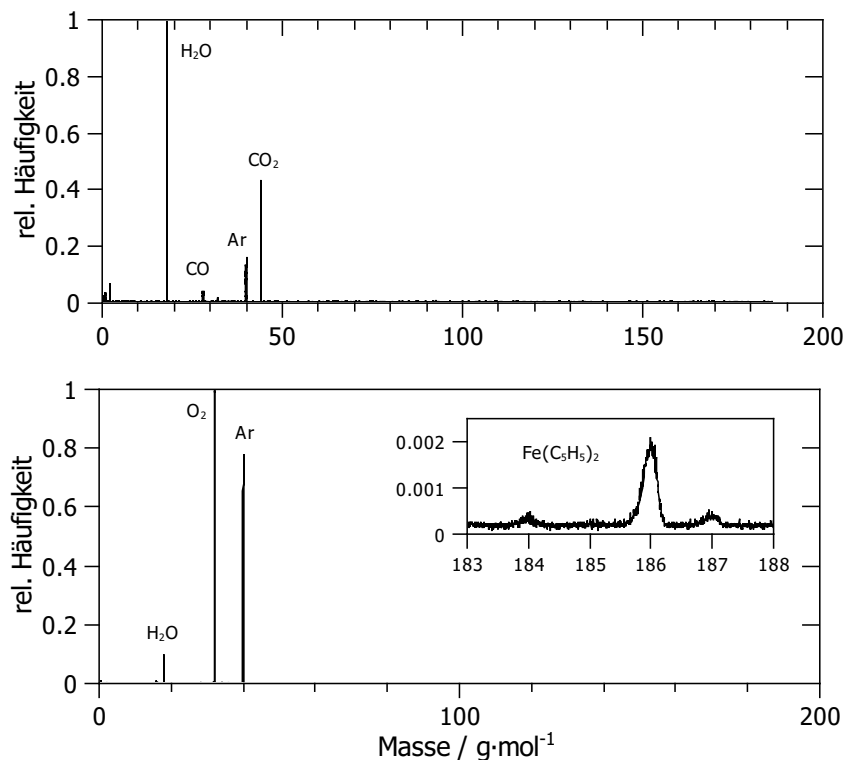


Abbildung 6.4.: Massenspektrum mit 42 ppm Ferrocen (oben: mit Flamme ($\varphi = 1,0$), unten: ohne Flamme)

von C₅H₅.

Bedauerlicherweise war es bei diesen Messungen nicht möglich, eisenhaltige Spezies in der Flamme oder im Abgas nachzuweisen. Das obere Diagramm in Abb. 6.4 zeigt ein Massenspektrum vom Abgas einer stöchiometrischen Flamme mit 67 ppm Ferrocen. Es sind deutlich die Signale von Wasser, CO, Argon und CO₂ zu erkennen. Signale höherer Massen sind unterhalb der Nachweisgrenze. Das untere Diagramm zeigt das Massenspektrum eines Sauerstoff-Argon-Gemisches mit ebenfalls 67 ppm Ferrocen, in dem Ferrocen bei der Masse 186 g/mol ein gut ausgebildetes Signal bildet. Der Vergleich mit Konzentrationen von anderen Flammenspezies zeigt, dass die Nachweisgrenze bei 5 - 10 ppm liegt, so dass zumindest im Abgas atomares Eisen nachweisbar sein sollte, da dort bei der sehr brennstoffreichen Flamme atomares Eisen laut Modell ~95% der eisenhaltigen Spezies ausmacht. Auch die Umstellung auf Photoionisation, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, hat nicht zu anderen Ergebnissen geführt.

Es ist wahrscheinlich, dass eisenhaltige Spezies, insbesondere Eisen und Eisenoxid, an der Düse zur Molekularstrahlentnahme kondensieren. Bei Experimenten mit Ferrocen-

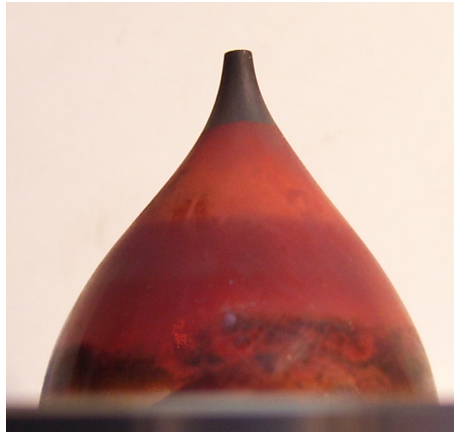


Abbildung 6.5.: Quarzdüse zur Molekularstrahlextraktion nach Versuchen mit Ferrocen dotierten Flammen. Die rot-braune Farbe deutet auf eisenhaltige Ablagerungen hin.

zusatz zeigte sich bereits nach kurzer Zeit ein merklicher Druckabfall in der Zwischenkammer, der darauf hin deutet, dass das Loch in der Düse sich verengt. Auch außen an der Düse waren rot-braune Ablagerungen zu sehen (s. Abb. 6.5). Zur Prüfung dieser These wurden Gleichgewichtsberechnungen mit Cantera durchgeführt.

6.2. Gleichgewichtsberechnungen

Die Berechnungen des heterogenen Gleichgewichts wurden für Ferrocen dotierte Propan/Sauerstoff/Argon-Mischungen bei verbrennungsrelevanten Bedingungen durchgeführt wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, wobei zusätzlich zu den für Propanflammen relevanten Gasphasenspezies die thermochemischen Daten von 14 kondensierten Eisenspezies, unter anderem Fe, FeO, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ und Fe₃O₄, in die Berechnungen einfließen. Die thermodynamischen Daten der meisten Spezies, sowohl für die Gasphase als auch für die kondensierten Phasen, wurden [81] entnommen. Die Gasphasen-Thermochemiedaten für Fe(OH)₂ und FeO stammen aus [41] und die für gasförmiges Fe(O)OH aus [5]. Die Eingabedatei für Cantera, die die Spezies und die thermodynamischen Daten beinhaltet, ist in Anhang B beigelegt. Die Berechnungen wurden für Äquivalenzverhältnisse von $\varphi = 0,37$, $\varphi = 1,0$ und $\varphi = 2,31$, jeweils mit einem Argonanteil von 25% durchgeführt, die Ferrocenkonzentration lag konstant bei 170 ppm. Der Druck wurde zwischen 30 hPa und 1 bar und die Temperatur zwischen 1100 K und 2500 K variiert. Das primäre Ziel dieser Berechnung war zu untersuchen, ob die oben aufgestellte These, dass Eisen bzw. eisenhaltige Feststoffe an der Probeent-

nahmedüse kondensieren, thermodynamisch begründet werden kann. Daher wurden Äquivalenzverhältnisse gewählt, die außer der stöchiometrischen Mischung auch ein extrem mageres und ein extrem brennstoffreiches Mischungsverhältnis abdecken. Der untersuchte Temperaturbereich deckt die in einer Flamme zu erwartenden Temperaturen ab, der Druckbereich spiegelt den in der Verbrennungsforschung am häufigsten untersuchten Bereich wieder. Tatsächlich wurden auch Berechnungen bei 10 bar gemacht, die aber hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt werden. Insbesondere auch weil der Trend in den Konzentrationsverläufen, der sich bei der Druckerhöhung bis 1 bar zeigt, sich bei allen untersuchten Spezies auch bei Drücken bis 10 bar fortgesetzt.

Abb. 6.6 - 6.8 zeigen die Konzentrationen der Eisenspezies, die im Gleichgewicht zu erwarten sind, in Abhängigkeit von der Temperatur für die untersuchten Stöchiometrien. Diejenigen Spezies, deren Molenbruch unterhalb von 10^{-9} liegt, sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. In der sehr brennstoffreichen Mischung (Abb. 6.6) bildet sich fast ausschließlich gasförmiges Eisen bei höheren Temperaturen, während bei stöchiometrischen Bedingungen (Abb. 6.7) FeO in der Gasphase zu einer prominenteren Spezies wird. Durch den Kohlenstoff des Propens wird der Sauerstoff primär in Form von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid gebunden, und erst wenn mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, bildet sich im Gleichgewicht vermehrt FeO. Abb. 6.8 verdeutlicht diesen Effekt bei der mageren Mischung, bei der atomares Eisen nur noch bei sehr niedrigen Drücken und hohen Temperaturen in größeren Konzentrationen vorkommt und FeO bereits ab 2200 K die Hauptspezies ist. Eine weitere wichtige Spezies im Gleichgewicht der stöchiometrischen und mageren Mischung, besonders bei höheren Drücken, ist $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Um 2000 K existiert fast das gesamte zugegebene Eisen in dieser Form. Bei niedrigem Druck sinkt diese Konzentration mit steigenden Temperaturen schnell und Fe und FeO werden gebildet. Bei höheren Drücken bleibt $\text{Fe}(\text{OH})_2$ die Hauptspezies im Gleichgewicht bis rund 2200 K bei 200 hPa bzw. 2400 K bei 1 bar. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen eines Methan-Luft-Gemischs von Linteris et al. [77].

Abgesehen von den Haupteisenspezies in der Gasphase, die in nachweisbaren Konzentrationen im Gleichgewicht vorhanden sind, zeigen die Berechnungen, dass es sich bei den kondensierten Phasen um festes elementares Eisen bei der brennstoffreichen Mischung und um Eisenoxide (FeO , Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) bei den stöchiometrischen und mageren Mischungen handelt. In Abb. 6.9 ist die Temperatur, unterhalb der kondensierte Eisenspezies im Gleichgewicht erwartet werden, in Abhängigkeit vom Druck für

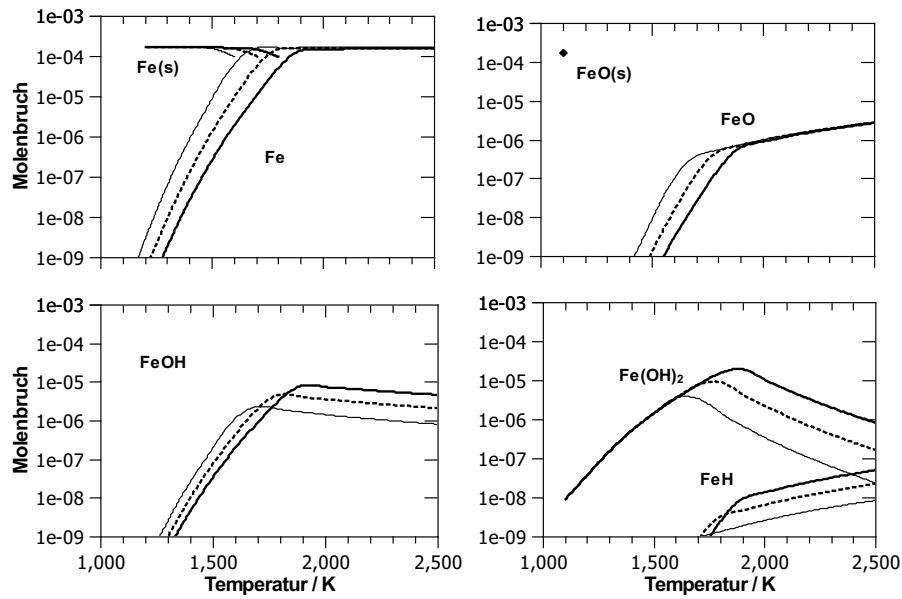


Abbildung 6.6.: Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht für eine brennstoffreiche Mischung ($\varphi = 2,3$) (dünn: 30 hPa, gestrichelt: 200 hPa, dick: 1 bar)

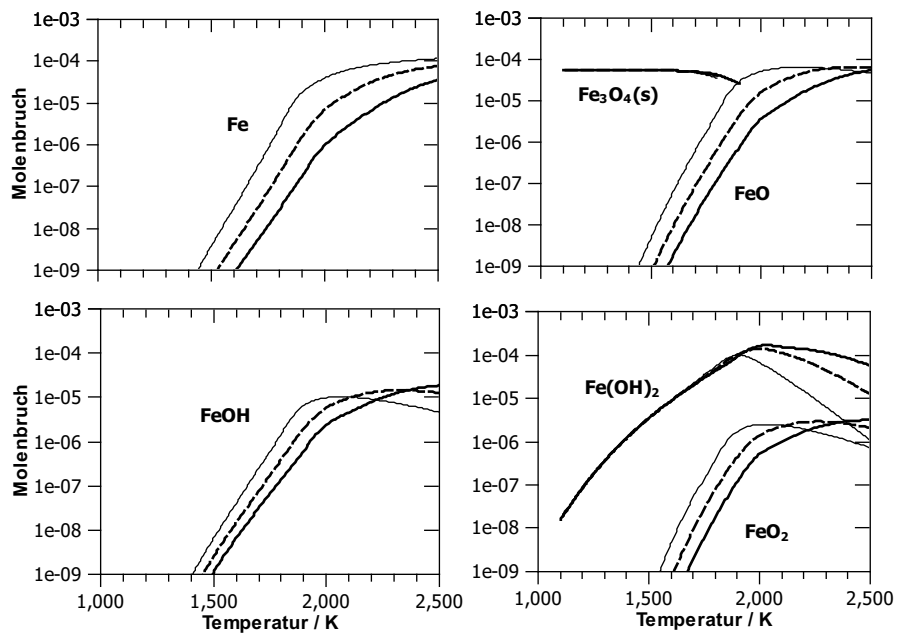


Abbildung 6.7.: Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht für eine stöchiometrische Mischung ($\varphi = 1,0$) (dünn: 30 hPa, gestrichelt: 200 hPa, dick: 1 bar)

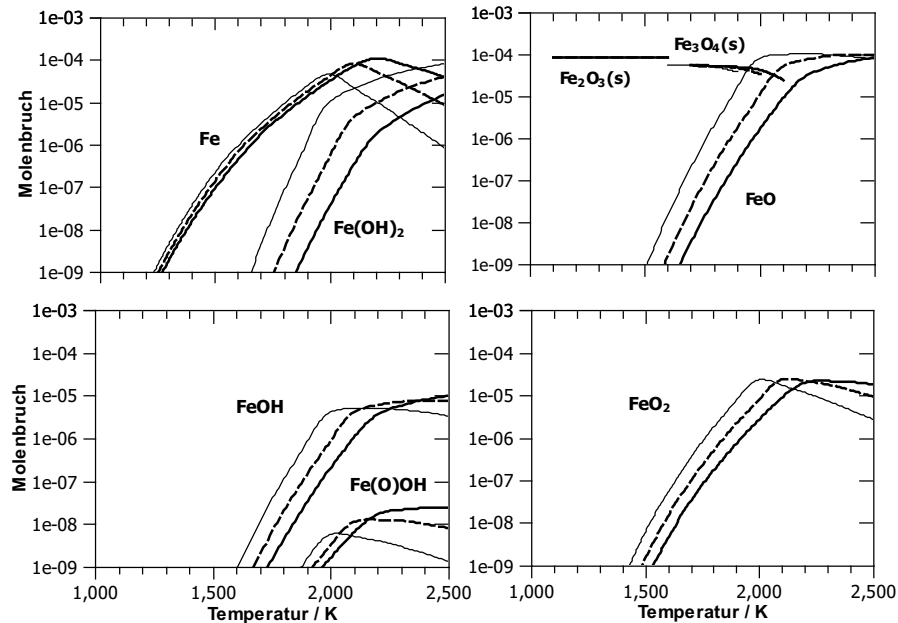


Abbildung 6.8.: Einfluss von Druck und Temperatur auf Eisenspezies im Gleichgewicht für eine magere Mischung ($\varphi = 0,37$) (dünn: 30 hPa, gestrichelt: 200 hPa, dick: 1 bar)

die verschiedenen Mischungen aufgetragen. Elementares Eisen kondensiert im Gleichgewicht bei den niedrigsten Temperaturen von 1600 K bei 30 hPa und ist insbesondere in sauerstoffarmen Mischungen relevant. Wenn mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, bilden sich vermehrt Eisenoxide, die bereits bei höheren Temperaturen kondensieren. Im Vergleich mit Abb. 6.7 und 6.8 ist ersichtlich, dass es sich bei den festen Eisenphasen über 1600 K insbesondere um Fe_3O_4 handelt.

Mit sinkendem Druck sinkt die Temperatur, unterhalb der kondensierte Eisenphasen erwartet werden können; dieser Effekt ist bei festem Eisen besonders ausgeprägt und daher bei der brennstoffreichen Mischung, bei der fast ausschließlich elementares Eisen die feste Phase ausmacht, deutlich stärker.

Da die vorangegangenen Beobachtungen auf Gleichgewichtsberechnungen beruhen, ist eine Übertragung dieser Ergebnisse auf die Zusammensetzung insbesondere in der Reaktionszone einer Flamme nicht direkt möglich - selbst bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Sie können aber Aufschluss über die Spezies geben, die in einer Flamme dort erwartet werden, wo längere Verweilzeiten der Gase realistisch sind, etwa im Abgas.

Im Falle der mit dem Massenspektrometer untersuchten Flamme ($\varphi = 2,3$ bei 70 hPa)

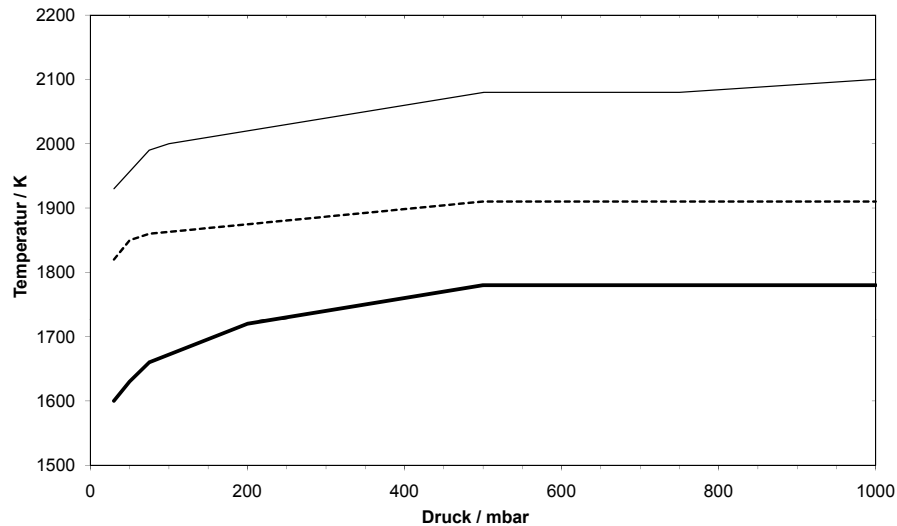


Abbildung 6.9.: Maximale Temperatur der kondensierten Phasen von Eisen (dünn: $\varphi = 0, 37$, gestrichelt: $\varphi = 1, 0$, dick: $\varphi = 2, 31$)

wird im Gleichgewicht kondensiertes Eisen bei 1100-1650 K erwartet. Die Temperatur der Quarzdüse liegt in der Regel bei maximal 1400 K; bei höheren Temperaturen sind erste Erweichungserscheinungen am Material zu beobachten, was hier nicht feststellbar war. Durch die Einführung der Düse kann die lokale Gastemperatur also durchaus unter der Kondensationstemperatur liegen, und sobald eine Oberfläche zur Verfügung steht, reicht bereits ein geringes Maß an Übersättigung, um Kondensation an der Oberfläche zu bewirken. Erkenntnisse bezüglich Oberflächenreaktionen mit Eisen aus der Oberflächenschichttechnik (z.B. der chemischen Gasphasenabscheidung, CVD) können auf die in der Flamme herrschenden Verhältnisse nicht übertragen werden, da die Temperaturen an der Düse mit mindestens 1200 K deutlich über den zitierten Temperaturen von 750-850 K liegen [82]. Da die Eisenkonzentration in der Flamme ohnehin nur 10 - 25 ppm beträgt [31], führt bereits die Kondensation von rund 50% des Eisens an der Düse dazu, dass die Eisenkonzentration in der Gasphase sehr nah an der Nachweisgrenze von 5 – 10 ppm liegt und somit nicht mehr im Massenspektrum identifiziert werden kann. Gerasimov et al. [76] hatten ähnliche Probleme bei massenspektrometrischen Messungen in Eisen dotierten Wasserstoff-Flammen. Nach der Zugabe von 100 ppm Eisenpentacarbonyl konnte sowohl atomares Eisen als auch FeO_2 , FeOH und Fe(OH)_2 nachgewiesen werden. Allerdings musste die Düse alle 30 min ausgetauscht werden, was bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht praktikabel war.

6.3. Temperaturmessungen

Ziel dieser Arbeit war es, Konzentrationsverläufe von Eisen in laminaren Vormischflammen unterschiedlicher Stöchiometrien zu messen. Da die Molekularstrahl-Massenspektrometrie hierfür nicht geeignet war, wurde das Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz angewandt. Um aus der gemessenen Fluoreszenz die absolute Eisenatomkonzentration zu bestimmen, muss laut 4.5 die Temperatur an der Flammenposition der Messung bekannt sein. Es war daher notwendig zunächst die Temperaturprofile der Flammen zu messen, wofür in dieser Arbeit OH-LIF (wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben) verwendet wurde. Die gemessenen Temperaturen werden im folgenden sowohl mit den berechneten Temperaturprofilen verglichen als auch mit der adiabaten Flammentemperatur der jeweiligen Gasmischung. Für letzteres wurden mit Cantera Gleichgewichtsberechnungen bei konstantem Druck und konstanter Enthalpie durchgeführt.

Die gemessenen Temperaturprofile sind jeweils die Mittelwerte aus 3-4 Messungen, ausgeführt an unterschiedlichen Tagen über einen Zeitraum von 5 Monaten. Der statistische Fehler, der sich aus den unterschiedlichen Messreihen ergibt, beträgt ± 90 K und setzt sich zusammen aus der Varianz bei den Messwiederholungen sowie dem statistischen Fehler aus der Anpassung berechneter Spektren an die gemessenen Spektren mit dem Programm von J. Heinze, der zwischen ± 30 K und ± 70 K lag. Die höheren Werte sind hauptsächlich bedingt durch ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis in der Nähe der relativ kalten Brenneroberfläche, wo die Konzentration von OH deutlich geringer als bei höheren Temperaturen ist. Dies ist auch der Grund, weshalb die Temperatur im ersten Millimeter der Flamme in der Regel nicht gemessen werden konnte. Auch in der sehr brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 2,3$), die vorher mit dem Massenspektrometer untersucht wurde, konnte hier aufgrund der geringen OH-Konzentration keine Temperatur bestimmt werden. Dies ist deutlich in Abb. 6.10 zu erkennen, in der für alle vier untersuchten Flammen exemplarisch je ein gemessenes Spektrum abgebildet ist. Die gezeigten Spektren sind Mittelungen über zwei Pixelreihen und die Fluoreszenzintensität wurde jeweils für die relative Laserintensität korrigiert. Die Flammen im nah-stöchiometrischen Bereich zeigen ein sehr ähnliches Signal/Rausch-Verhältnis, wohingegen das Signal der sehr brennstoffreichen Flamme nicht ausgewertet werden konnte.

In Abb. 6.11 sind die OH-Konzentrationsverläufe für die stöchiometrische, die brennstoffreiche ($\varphi = 1,25$) und die sehr brennstoffreiche ($\varphi = 2,3$) Flamme dargestellt. Bei

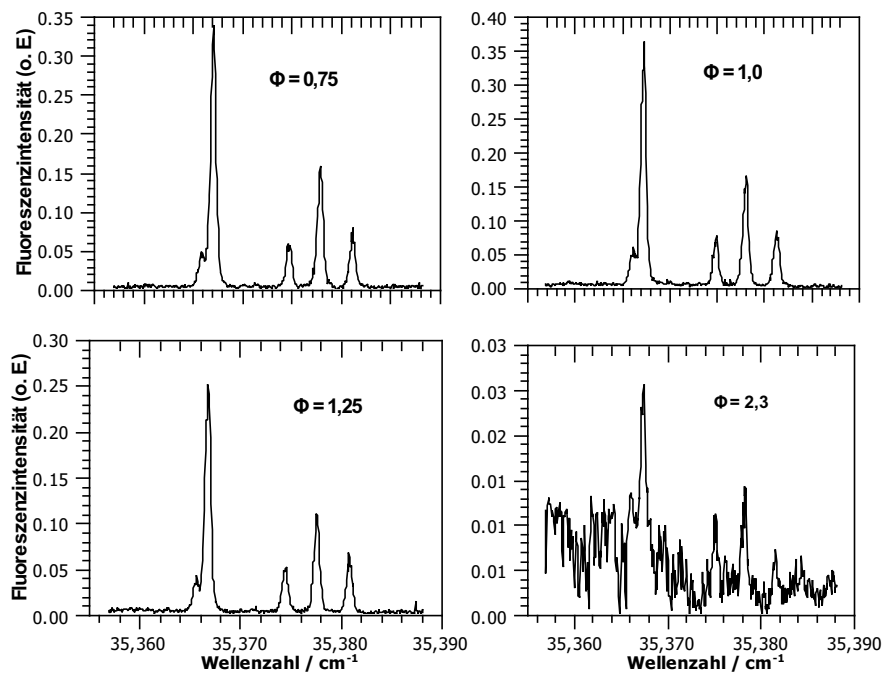


Abbildung 6.10.: OH Anregungsspektren für die vier untersuchten Stöchiometrien 5 mm vom Brenner entfernt.

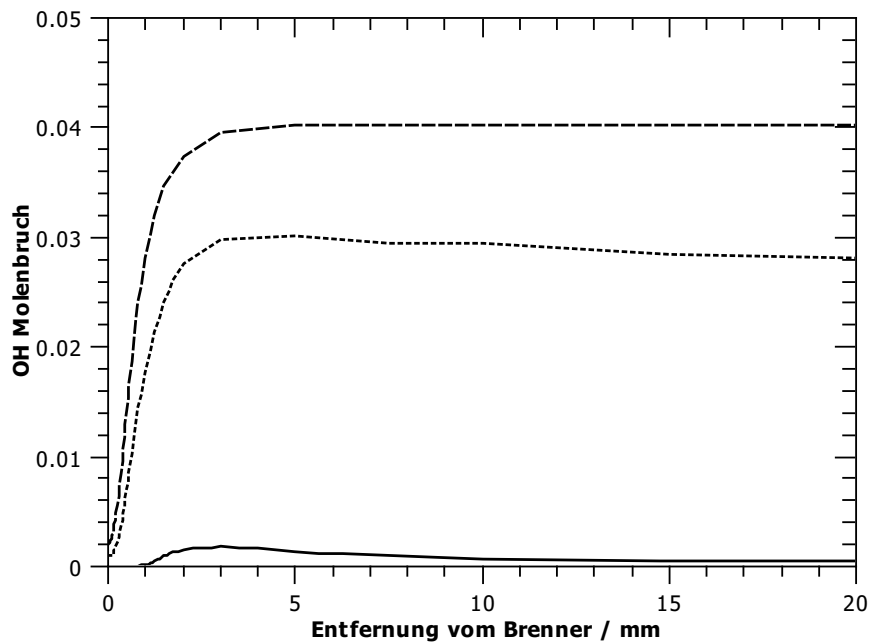


Abbildung 6.11.: Vergleich der OH-Profile in Flammen unterschiedlicher Stöchiometrie ($\varphi = 1$ (gestrichelt), $\varphi = 1,25$ (Punkte) und $\varphi = 2,3$ (durchgezogen))

einem OH-Molenbruch unterhalb von ca. 0,02 wird die Intensität der Rauschsignale so groß bzw. die Intensität des OH-Signals im Vergleich so klein, dass ein sinnvolles Anpassen eines berechneten Spektrums nicht möglich ist.

Die Fehlergrenzen in der Ortskoordinate (Abstand zum Brenner) bei einem Objektiv mit 105 mm Brennweite und einer Öffnung von 4,5 mm beträgt bei einem Abstand vom Objektiv zum Messvolumen von 500 mm und einer Breite des Laserlichtbands von 5 mm ca. $\pm 0,17$ mm.

Die Flammenmodellierungen wurden jeweils bis 300 mm Abstand zur Brenneroberfläche durchgeführt, wobei zu erkennen ist, dass die maximale Temperatur bei 150 mm erreicht wurde. Die gemessene Brennertemperatur der stöchiometrischen Flamme war 451 K, was als Randbedingung für die Simulationen der Flammen mit $0,75 \leq \varphi \leq 1,25$ verwendet wurde. Eine Erhöhung der Brennertemperatur um 300 K ändert das errechnete Temperaturprofil nur minimal: nach 0,5 mm ist der Unterschied nur noch 50 K, nach 1 mm sind die Profile identisch. Ungenauigkeiten in der Messung der Brenneroberflächentemperatur sollten also bei den Simulationen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Abb. 6.12 zeigt die gemessenen Temperaturprofile der brennstoffreichen ($\varphi = 1,25$) Flamme, sowohl ohne Ferrocenzugabe als auch mit 67 ppm Ferrocen. Die adiabate Flammentemperatur für diese Flamme ist durch ein Kreuz an den linken und rechten Achsen markiert. Sowohl bei den Messungen als auch bei den Simulationen zeigen die Temperaturprofile mit und ohne Ferrocen nur einen geringen Unterschied, wobei die Flamme mit Ferrocen 40-100 K heißer als die ohne Ferrocen ist. Der anfängliche starke Temperaturgradient in der Reaktionszone der Flamme, also den ersten 1-2 mm, ist von der Zugabe von Ferrocen unbeeinflusst, so dass ein flammenhemmender Effekt des Ferrocens hier anhand der Temperaturmessungen nicht nachgewiesen werden konnte; gleiches gilt für die Simulation.

Wie eingangs erwähnt, wurden die Messungen für eine stöchiometrische Flamme (Abb. 6.13) und eine magere Flamme ($\varphi = 0,75$, Abb. 6.14) wiederholt. Bei beiden Flammen ist der Effekt der erhöhten Maximaltemperatur aufgrund des Ferrocens in der Simulation vernachlässigbar gering, allerdings wird sie etwas schneller erreicht, wenn der Flamme Ferrocen zugegeben wird. Auch bei diesen Stöchiometrien hat das Ferrocen keinen Einfluss auf den anfänglichen Temperaturgradienten bis ca. 1900 K. Der Grund dafür sind die hohen Konzentrationen von O, H und OH Radikalen in den Flammen aufgrund der hohen Temperaturen, die durch die Zugabe des Ferrocens an

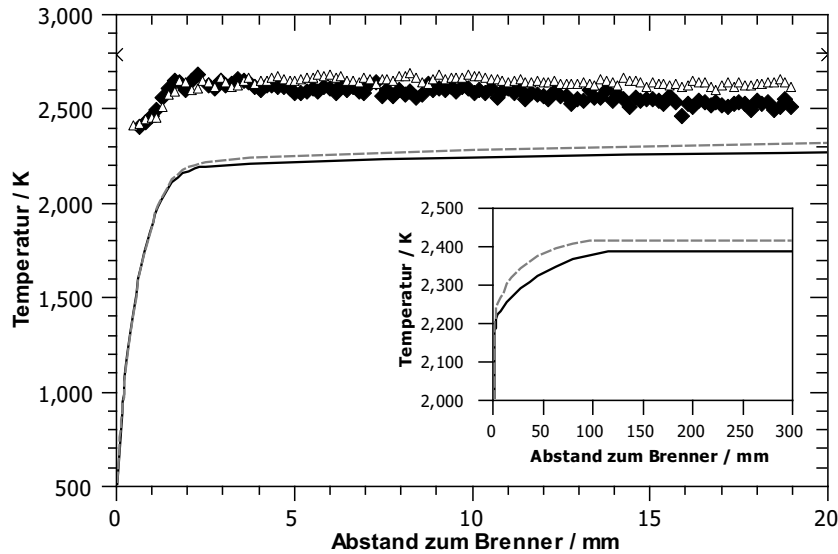


Abbildung 6.12.: Gemessene und berechnete Temperaturprofile der brennstoffreichen ($\varphi = 1,25$) Flamme (gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt: mit Ferrocen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Temperaturverlauf über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der Temperaturskala.

der Flammenfront nur minimal reduziert werden. Gleichwohl beschleunigen die Eisenreaktionen 2.5-2.7 die Rekombination der Radikale im weiteren Verlauf der Flamme (ab ca. 1mm), was zu einem schnelleren Anstieg der Flammentemperatur nach 1-2 mm führt.

Bei allen untersuchten Flammen ist eine Diskrepanz zwischen der Messung und der Simulation zu erkennen. Die gemessenen Temperaturprofile erreichen ihr Maximum bei ca. 2 mm Abstand von der Brenneroberfläche, allein bei der mageren Flamme ist danach noch ein leichter Anstieg von 2300 K auf 2400 K bei 15 mm Abstand zu beobachten. Die Simulationen sagen ebenfalls einen steilen Anstieg der Temperatur in den ersten 2 mm voraus, allerdings steigt die Flammentemperatur anschließend weiter, bis bei ca. 110-150 mm das Maximum erreicht ist. Der Grund dafür, dass dieser Effekt bei den Messungen nicht zu sehen ist, liegt vermutlich in den Wärmeverlusten der Flamme durch Strahlung bzw. durch Konvektion vom Rand der Flamme an den umgebenden Reaktor, die in der Modellierung nicht berücksichtigt werden, im Labor aber zu beobachten waren (Erwärmung der Brennkammerwände während des Experiments). Zusätzlich wird die Flamme auch von dem gekühlten unteren Flansch gekühlt, der sich ca. 200 mm unterhalb der Brenneroberfläche befindet. Beides sollte in den ers-

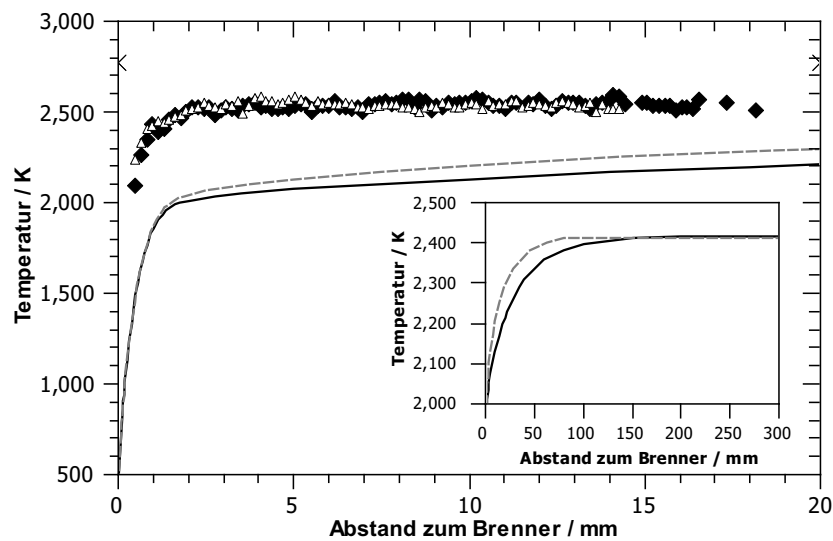


Abbildung 6.13.: Gemessene und berechnete Temperaturprofile der stöchiometrischen Flamme (gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt: mit Ferrocen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Temperaturverlauf über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der Temperaturskala.

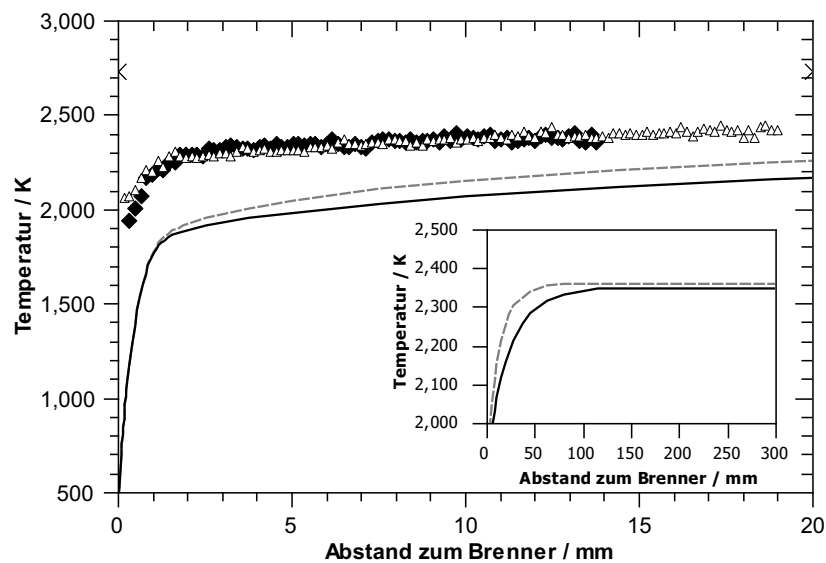


Abbildung 6.14.: Gemessene und berechnete Temperaturprofile der stöchiometrischen Flamme ($\varphi = 0,75$) (gefüllt/durchgezogen: ohne Ferrocen; offen/gestrichelt: mit Ferrocen). Das kleine Nebenbild zeigt den modellierten Temperaturverlauf über die gesamte Flammenlänge mit einem Ausschnitt der Temperaturskala.

ten 10-15 mm der Flamme nur eine geringe Rolle im Vergleich zum Wärmetransfer zum Brenner spielen, der ja im Modell berücksichtigt wird. Durch den Wärmetransport zum Brenner und der Brennkammer ist begründet, weshalb die Flammentemperatur deutlich unterhalb der adiabaten Flammentemperatur bleibt.

Die Form der gemessenen Temperaturprofile entspricht den simulierten Profilen, allerdings liegen die gemessenen Temperaturen durchgängig um rund 450 K über den simulierten. Um diese Diskrepanz zu verstehen, ist es einerseits notwendig systematische Fehler in den Experimenten bzw. der Datenauswertung auszuschließen, andererseits muss das Modell und insbesondere der verwendete Mechanismus auf mögliche Fehlerquellen untersucht werden. Bei der Temperaturmessung mit OH-LIF können systematische Fehler aufgrund von Absorptionseffekten, Stoßprozessen (Quenchen, Rotations- und Vibrationsenergie transfer) und Polarisierungseffekten auftreten. Bei der hier verwendeten Methode wird die Temperatur aus dem Verhältnis der Fluoreszenzintensität von insgesamt fünf angeregten elektronischen Übergängen bestimmt. Alle zuvor genannten Effekte, die die gemessenen Temperatur verfälschen könnten, werden demnach nur relevant, wenn sie die Fluoreszenz der verschiedenen Linien unterschiedlich stark beeinflussen.

Absorptionseffekte können sowohl durch die direkte Absorption des eingestrahlten Laserlichts durch Moleküle in der Lichtstrecke des Lasers als auch durch Reabsorption der Fluoreszenz durch das Gasvolumen zwischen Anregungsort (hier der Flammenmitte) und Detektor (bzw. dem Flammenrand) auftreten. Bei dem in dieser Arbeit gewählten Anregungsschema ist ein gewisses Maß an Absorption des Laserlichts zu erwarten, da Linien der (1,0)-Bande mit relativ hohen Übergangswahrscheinlichkeiten angeregt wurden, um trotz des niedrigen Druckes ein ausreichend hohes Signal/Rausch-Verhältnis zu haben. Reabsorption sollte dagegen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die aus der Anregung resultierende Fluoreszenz verteilt sich auf die (0,0), (1,0) und (1,1)-Banden. Reabsorption der Fluoreszenz aus (0,0) wird für die verschiedenen angeregten Linien einen ähnlichen Effekt haben, da die spektrale Verteilung in der (0,0)-Bande nicht stark von dem angeregten Übergang abhängt. Reabsorption aus (1,1) ist ohnehin sehr gering, da die Besetzung von $v''=1$ sehr niedrig ist [83]. Der Effekt von Absorption und Reabsorption wurde für diesen Aufbau abgeschätzt, indem die Fluoreszenz aufgelöst entlang der Strahlrichtung des einfallenden Lasers aufgetragen wurde (s. Abb. 6.15). Hierfür wurde die Fluoreszenz 4 mm über dem Brenner, gemittelt über etwa 2 mm bei den Wellenlängen der drei für die Temperaturbestimmung entscheidenden Übergänge $R_1(14)$, $R_2(13)$ und $P_1(2)$ über die gesamte Breite des Kamera-

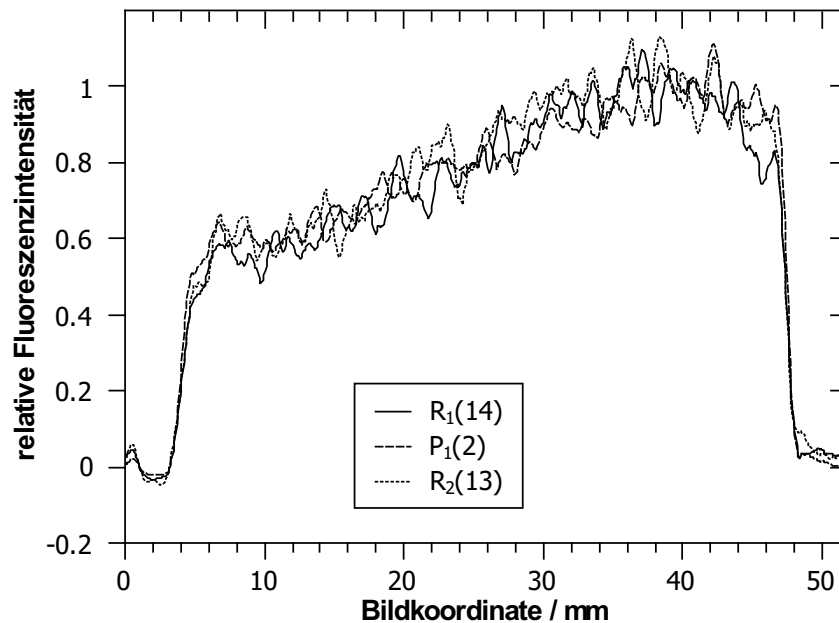


Abbildung 6.15.: Verlauf der Fluoreszenz entlang der Laserachse, Vergleich der drei Linien $R_1(14)$, $R_2(13)$ und $P_1(2)$

Bildes aufgetragen. Die Fluoreszenz jeder Linie wurde auf ihr Maximum normiert, um den Abfall der Kurven besser vergleichen zu können. Aus Abb. 6.15 ist ersichtlich, dass ein gewisses Maß an Absorption des Laserlichts in der Flamme zu beobachten ist, wobei die Kurven für die drei Wellenlängen übereinander liegen, was zeigt, dass Absorptionseffekte für alle drei Linien gleich sind. Diese Einschätzung stimmt mit Messungen von Desgroux et al. [84] überein, in deren Arbeit die Korrektur der bestimmten Temperatur aufgrund der Berücksichtigung von (Re-)Absorptionseffekten unter 25 K lag, was hier deutlich unterhalb der statistischen Fehlergrenze liegt.

Auch Stöße der angeregten OH-Moleküle mit anderen Molekülen haben einen Einfluss auf die Fluoreszenz. Das Radikal kann durch den Stoß in den elektronischen Grundzustand zurückkehren (Quenching) oder in ein anderes Rotations- oder Vibrationsniveau übergehen (RET bzw. VET). Quenching hat zur Folge, dass der Grundzustand ohne Emission von Licht erreicht wird und ist demnach ein konkurrierender Prozess zur Fluoreszenz (s. a. Abb. 4.4). RET und VET finden innerhalb des angeregten Zustands statt und sind insofern keine direkten Konkurrenzprozesse. Sie haben aber einen Effekt auf die Fluoreszenz, indem sie die spektrale Verteilung der Fluoreszenz sowie ihre Lebensdauer verändern. Das Programm von J. Heinze, das zur Auswertung der

Anregungsspektren benutzt wurde, berücksichtigt Quenching und RET, indem die Besetzungsänderung der angeregten Zustände durch Quenchen und RET bei gegebenem Druck explizit berechnet wird. Hierfür werden die Abgase einer stöchiometrischen Methan/Luft-Flamme als umgebendes Gas angenommen [65]. VET wird in dem Programm nicht berücksichtigt. Trotzdem wird nicht angenommen, dass diese Effekte einen allzu großen Effekt auf die gemessene Temperatur haben. Die Effektivität der Hauptspezies CO und CO₂ im Abgas der Flamme bezüglich des Quenchings von OH sind sehr ähnlich [85], während bei Wasser, als weiteren Hauptbestandteil des Abgases, die Quenchraten bei Flammentemperaturen nur schwach vom Rotationszustand des angeregten Radikals abhängt [63]. Monkhouse und Selle [86] haben ebenfalls gezeigt, dass bei Flammentemperaturen die Quenchraten der wichtigsten Stoßpartner kaum mit der Rotationsquantenzahl variieren. Das Programm von J. Heinze geht im Abgas von ca. 70% N₂ aus, was ein deutlicher Unterschied zu den ~25% Ar in diesen Flammen ist. Beide Gase haben Quenchraten um einen Faktor 20 kleiner als die von CO und CO₂ und sind somit relativ „schlechte“ Quencher [85]. Aus diesen Gründen sollten die vom Programm berechneten Quenchraten gut auf die hier verwendeten Propen/Sauerstoff-Flammen übertragbar sein. Die Raten für RET hängen mit steigender Temperatur immer weniger von der Rotationsquantenzahl des angeregten Radikals ab [62], so dass der Einfluss auf die hier betrachteten Linien ähnlich ist. Im Gegensatz zum RET hängen die Raten für Vibrationsenergietransfer von $v'=1$ nach $v'=0$ deutlich von der Rotationsquantenzahl des angeregten OH-Moleküls ab [61]. In Messungen an Stickstoff verdünnten Flammen von Hartlieb et al. [62] waren die Entvölkerungsraten von $N'=1$ fast doppelt so groß wie von $N'=12$. Daraus folgt, dass der Effekt von VET auf die P₁(2)-Linie größer ist als auf die beiden R-Linien. Durch die breitbandige Detektion der Fluoreszenz kann aber eine Verzerrung des Spektrums weitgehend vermieden werden, da auf diese Weise die Fluoreszenz auch nach einigen RET- und VET-Prozessen noch aufgenommen wird [66, 83]. Des weiteren wurde eine kurze Belichtungszeit der Kamera von 20 ns gewählt, die zeitgleich mit dem Laserpuls begann (s. 4.2.1). Hierdurch wird der Effekt von Stoßprozessen deutlich reduziert, da bei dem niedrigen Druck in der kurzen Zeit erst wenige Stöße stattgefunden haben [69, 83].

Polarisationseffekte entstehen dadurch, dass das polarisierte Laserlicht eher von Molekülen mit einem Übergangsdipolmoment, welches parallel zur Polarisation des Lasers liegt, absorbiert wird und diese dann auch polarisierte Fluoreszenz emittieren. Der Einfluss der Polarisation auf die gemessene Fluoreszenzintensität kann deutlich reduziert

Tabelle 6.1.: Gemessene und berechnete Flammentemperaturen (Maximum)

Flamme	adiabate Flammentemperatur	Messung	Simulation
$\varphi = 1,25$	2788 K	2683 K	2417 K
$\varphi = 1,0$	2774 K	2568 K	2413 K
$\varphi = 0,75$	2728 K	2443 K	2362 K

werden, wenn breitbandige Detektion verwendet wird. Die Nettopolarisation über alle Zweige ist relativ klein, weil die Polarisation der Übergänge des Q -Zweigs der der R - und P -Zweige entgegengesetzt ist [87]. Dennoch können Polarisationseffekte selbst bei breitbandiger Detektion ohne polarisierende Elemente eine Änderung des LIF-Signals um 5-10% zur Folge haben [87, 88].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass von den eingangs erwähnten potentiellen Quellen für systematische Fehler in der LIF-Temperaturmessung Polarisationseffekte am ehesten von Bedeutung sind. Absorption, Quenchen und RET ist für alle angeregten Übergänge sehr ähnlich, so dass der Effekt auf die gemessene Temperatur minimal ist. VET wird in dem Programm von J. Heinze nicht explizit berücksichtigt und mögliche Effekte können nicht ausgeschlossen werden. Allerdings sollten auch sie sich durch die gewählte Belichtungszeit in Grenzen halten.

In Tabelle 6.1 sind die gemessenen Temperaturen den modellierten Temperaturen und der jeweiligen adiabaten Flammentemperatur gegenübergestellt. Die maximal gemessenen Temperaturen liegen um 100-280 K unter den adiabaten Flammentemperatur, wohingegen die berechneten Temperaturen deutlich niedriger sind, was zunächst überraschend ist. Da das Modell Wärmeverlust zum Brenner durch die gegebene Brennertemperatur berücksichtigt (s. 3.2), aber weiteren potentiellen Wärmetransport wie z. B. Wärmestrahlung vernachlässigt, wäre eher zu erwarten, dass die simulierten Temperaturprofile etwas über den gemessenen liegen. Allerdings sollten selbst diese Effekte in den ersten 15-20 mm der Flamme gering sein, da die Temperatur in der Mitte der Flamme gemessen wurde, auf die Wärmeverluste zur Brennkammer, also vom Rand der Flamme, keinen Einfluss haben. Zum Vergleich sind in Abb. 6.16 die Messergebnisse von Hartlieb et al. [68] an einer sehr brennstoffreichen ($\varphi = 2,3$) Propen/Sauerstoff/Argon-Flamme bei 50 hPa zusammen mit einer Cantera-Simulation mit den Daten aus [68] gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Modellierung sehr gut mit den Messergebnissen übereinstimmt. Die adiabate Flammentemperatur beträgt bei dieser Flamme 2444 K, also nur etwa 100 K mehr als die gemessene Temperatur. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man, wenn man die Messung

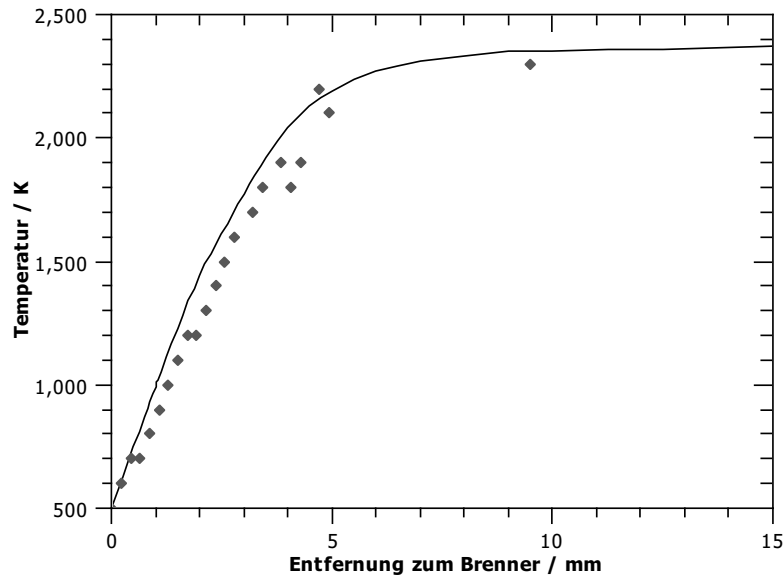
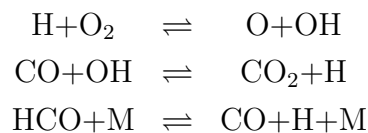


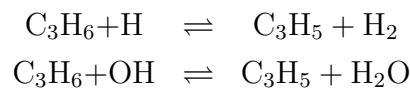
Abbildung 6.16.: Vergleich des gemessenen Temperaturprofils einer laminaren Brenner stabilisierten Flamme von Hartlieb et al. ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\phi = 2,3$, 50 hPa, $x_{\text{Ar}} = 0,25$) mit eigener Modellierung bei gleichen Bedingungen. (Symbole: Messung mit NO-LIF, Linie: Simulation)

von Kohse-Höinghaus et al. [83] an einer stöchiometrischen Methan-Luft-Flamme bei Atmosphärendruck mit der Simulation vergleicht. Hier wurden 2030 ± 40 K gemessen, 2073 K berechnet und die adiabate Flammentemperatur beträgt 2280 K. Auch in anderen Temperaturmessungen von laminaren Flammen ist die gemessene Temperatur nah an der adiabaten Flammentemperatur [89, 90, 91]. Als ein möglicher Grund für die hier gefundene Abweichung wurde untersucht, ob der verwendete Mechanismus die Flammengeschwindigkeiten der hier untersuchten Flammen mit Äquivalenzverhältnissen zwischen 0,75 und 1,25 korrekt wiedergibt. Wenn die Flammengeschwindigkeit zu hoch berechnet wird, bedeutet das einen höheren Wärmeverlust an den Brenner, so dass die entgültige Flammentemperatur dadurch niedriger ausfällt. Um die Flammengeschwindigkeit mit Cantera zu berechnen, wird eine „freie“ Flamme statt einer brennerstabilisierten Flamme modelliert. Statt der vorgegebenen Temperatur am Brenner ist bei der freien Flamme als Randbedingung gegeben, dass alle Gradienten an der kalten Grenze verschwinden müssen, so wie es auch für die heiße Grenze gilt. Daher werden für den Gasfluss nur Druck und Zusammensetzung sowie die Temperatur an einer Stelle vorgegeben, und das Programm berechnet die Geschwindigkeit entlang der z -Achse als einen Teil der Lösung. Die Gasgeschwindigkeit am kalten Ende ist

dann gleich der Flammengeschwindigkeit [36]. Davis et al. [92] haben die Flammengeschwindigkeiten von Propen/Luft-Flammen verschiedener Äquivalenzverhältnisse bei Atmosphärendruck gemessen und kamen auf Werte zwischen 25 cm/s für $\varphi = 0,75$ und 45 cm/s für $\varphi = 1,1$, während die stöchiometrische Flamme bei ca. 40 cm/s lag. Ähnliche Werte haben Gerstein et al. [93] gemessen. Die Simulation einer freien Flamme bei 70 hPa mit der Gaszusammensetzung der mageren Flamme ($\phi = 0,75$), die in dieser Arbeit untersucht wurde, ergab eine Flammengeschwindigkeit von 3,88 m/s. Dieses Ergebnis ist um einen Faktor 15 höher als die gemessenen Werte von Davis et al. [92] und immer noch eine Größenordnung höher als Messungen von Flammengeschwindigkeiten an einer Bunsenflamme von Gibbs und Calcote [94] und Günther und Janisch [95]. Der Vergleich dieser Messungen mit der berechneten Flammengeschwindigkeit legt nahe, dass in dem verwendeten Mechanismus einige der Reaktionen, die einen besonders großen Einfluss auf die Flammengeschwindigkeit haben, in ihren Reaktionsgeschwindigkeit nicht korrekt abgebildet werden. Sensitivitätsanalysen von Davis et al. ergaben, dass die Flammengeschwindigkeit besonders empfindlich auf die Reaktionen



sowie auf zwei Reaktionen mit Propen selbst reagiert.



Insbesondere bei den Dissoziationsreaktionen des Propens sehen Davis et al. noch Unsicherheiten im Verständnis bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Allerdings muss bei dem Vergleich der hier simulierten Flammengeschwindigkeiten mit den oben genannten Messungen bedacht werden, dass immer Propen/Luft-Flammen untersucht worden sind, die einen hohen Anteil an N_2 (rund 70 %) haben, während für die hier untersuchten Flammen nur 25 % Argon als Puffergas verwendet wurde. Clingman et al. [96] haben die Flammengeschwindigkeit von Methanflammen in unterschiedlichen Inertgas/Sauerstoff-Mischungen gemessen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Flammengeschwindigkeit in Argon/Sauerstoff-Gemischen mit ~ 95 cm/s mehr als doppelt so schnell ist, wie in Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen mit knapp 40 cm/s. Hinzu kommt, dass die Messungen durchgängig bei Atmosphärendruck durchgeführt worden

sind. Der Einfluss des Drucks auf die Flammengeschwindigkeit ist durch konkurrierende Prozesse bestimmt. Zum einen ist die Kettenabbruchreaktion



als Reaktion dritter Ordnung stärker druckabhängig als die Kettenverzweigungsschritte, was dazu führt, dass bei steigendem Druck die globale Reaktion gehemmt wird und die Flammengeschwindigkeit sinkt. Allerdings wird dieser Effekt durch die erhöhte Temperatur aufgrund der exothermen Reaktion 6.7 bei Drücken unterhalb Atmosphärendruck größtenteils ausgeglichen. Hinzu kommt, dass der Massenfluss durch den Einfluss des Drucks auf die Dichte ebenfalls mit steigendem Druck steigt, was wiederum zu einer schnelleren Flammengeschwindigkeit führt. Die Summe der Effekte führt dazu, dass die Flammengeschwindigkeit bei geringen Drücken etwas höher ist als bei Atmosphärendruck, wobei hierzu noch keine umfassenden Messungen gemacht worden sind [32].

Zur Abschätzung der Flammengeschwindigkeit der hier untersuchten Flammen wurde exemplarisch die stöchiometrische Flamme auf den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der unverbrannten Gase untersucht. Dafür wurden die Volumenströme von Argon, Propen und Sauerstoff sukzessive um jeweils 10 % erhöht, wobei der Druck in der Brennkammer konstant bei 70 hPa gehalten wurde. Bei diesem Versuch zeigte die Flamme erste Anzeichen von Instabilitäten in der Form von Zellularmustern bei einer Strömungsgeschwindigkeit von rund 90 cm/s. Die maximale Anströmung, mit der die Pumpe den Druck bei 70 hPa halten konnte, entsprach einer Geschwindigkeit von 120 cm/s. Bei dieser Geschwindigkeit war kein Abheben oder Flackern der Flamme zu beobachten; der einzig sichtbare Effekt waren weiterhin die zellularen Flammenmuster. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass die Flammengeschwindigkeit der untersuchten Flamme sicherlich oberhalb von 90 cm/s und vermutlich auch oberhalb von 120 cm/s liegt, was den Einfluss von Druck und Inertgasart und -konzentration bestätigt. Gleichzeitig wird erwartet, dass, basierend auf den bereits auftretenden Instabilitäten, die Flammengeschwindigkeit deutlich unterhalb der vom Modell berechneten Geschwindigkeit von 385 cm/s liegt. Aufgrund dieser Unsicherheiten bei der Modellierung der Flammentemperatur wurden in den weiteren Simulationen die gemessenen Temperaturprofile dem Modell vorgegeben, so dass bei der Berechnung die Energieerhaltung (2.12) nicht gelöst wird. Für Punkte, die zwischen zwei gemessenen Temperaturen liegen, wird linear interpoliert.

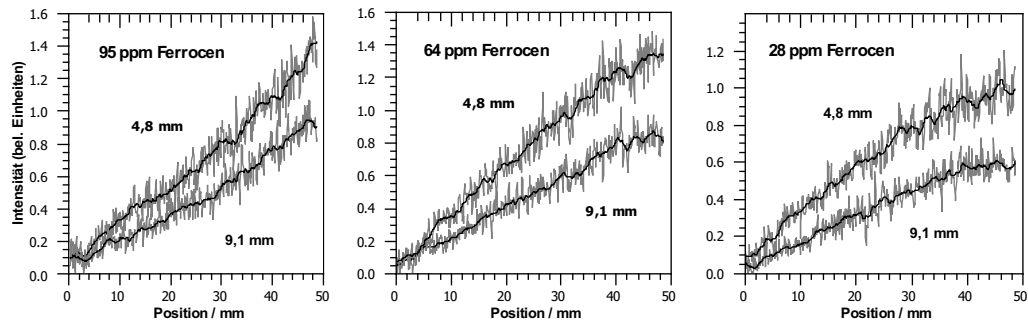


Abbildung 6.17.: Gemessene Fluoreszenz entlang des Flammenquerschnitts für eine stöchiometrische Flamme mit unterschiedlicher Ferrocendotierung. Millimeterangaben beziehen sich auf den Abstand vom Brenner. (hell: Fluoreszenz nach Korrektur für Laserintensität, dunkel: geglättete Fluoreszenz)

Zusammenfassend wird festgestellt, dass systematische Fehler in der Temperaturmessung vermieden worden sein sollten, so dass die tatsächlichen Temperaturverläufe der untersuchten Propen/Sauerstoff/Argon-Flamen innerhalb der Fehlergrenzen von ± 90 K der Messungen liegen. Die Diskrepanz zu den modellierten Werten liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der inkorrekt simulierten Flammengeschwindigkeit begründet, die dazu führt, dass im Modell erheblich mehr Verbrennungswärme an den Brenner abgeführt wird, als dies tatsächlich der Fall ist.

6.4. Eisenatomkonzentrationen

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, wurden die Eisenatomkonzentrationen aus der gemessenen Fluoreszenz der angeregten Eisenatome berechnet. In Abb. 6.17 sind exemplarisch einige Fluoreszenzverläufe entlang des Flammenquerschnitts einer stöchiometrischen Flamme mit unterschiedlicher Ferrocendotierung aufgetragen. Die gezeigten Daten sind bereits insofern verarbeitet worden, als dass die Fluoreszenz über 4 Pixelreihen gemittelt und durch die relative Laserintensität geteilt wurde. Da die Eisenatomkonzentration mit der Steigung des Fluoreszenzverhältnisses berechnet wird (s. Gl. 4.9), sind die absoluten Fluoreszenzintensitäten nicht von Bedeutung.

Die gemessenen Eisenatomkonzentrationen sind in Abb. 6.18-6.20 im Vergleich mit den Ergebnissen der Flammensimulation gezeigt. Unter Betrachtung der Streuung in den einzelnen Messungen wird der Fehler auf ca. ± 10 ppm geschätzt. Begründet ist er hauptsächlich in der hohen Anfälligkeit dieser Methode auf das Untergrundrauschen

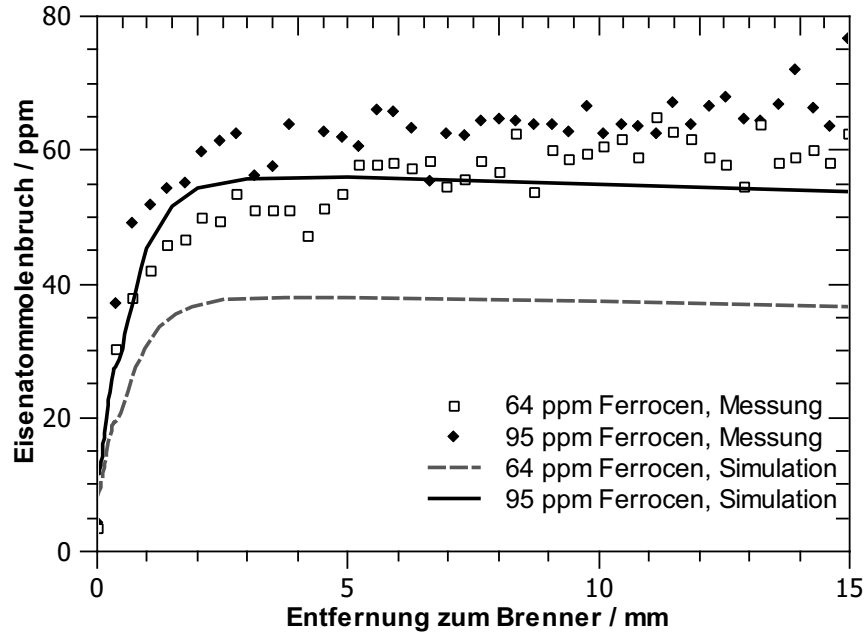


Abbildung 6.18.: Eisenatomkonzentrationen in der mageren Flamme ($\varphi = 0,75$)

des Fluoreszenzsignals, da dies eine gute Anpassung einer Geraden an das logarithmische Verhältnis der Fluoreszenzverläufe durch die Flamme erschwert (s. 4.2.2). Bei den Flammen mit 95 ppm Ferrocen besteht eine gute Übereinstimmung von Modell und Messung. Insbesondere der anfängliche Anstieg der Eisenkonzentration in den ersten 2 mm wird vom Modell gut beschrieben. Im weiteren Verlauf der Flamme sagt das Modell eine weitestgehend konstante Eisenkonzentration voraus, während in der Messung die Konzentration weiter schwach steigt: von 60 ppm auf 70 ppm in der stöchiometrischen Flamme und von 60 ppm auf 80 ppm in der brennstoffreichen Flamme. 10 mm über der Brenneroberfläche liegen die Messungen durchgehend ca. 10 ppm über der Modellierung, was unter der Berücksichtigung der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung ist.

Im Vergleich der Eisenkonzentrationsprofile der unterschiedlichen Flammen untereinander ist zu beobachten, dass die Eisenkonzentration mit steigendem Äquivalenzverhältnis ebenfalls steigt. Auch die anfängliche Steigung des Profils wird steiler mit steigender Brennstoffkonzentration in der Flamme. Ähnlich wie bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert, liegt der Grund für diesen Effekt in der Verfügbarkeit von Sauerstoff. Je höher der Sauerstoffgehalt in der Flamme, desto mehr Eisen wird zu FeO umgesetzt, entsprechend weniger ist als atomares Eisen vorhanden. Abb. 6.21, in der die Konzen-

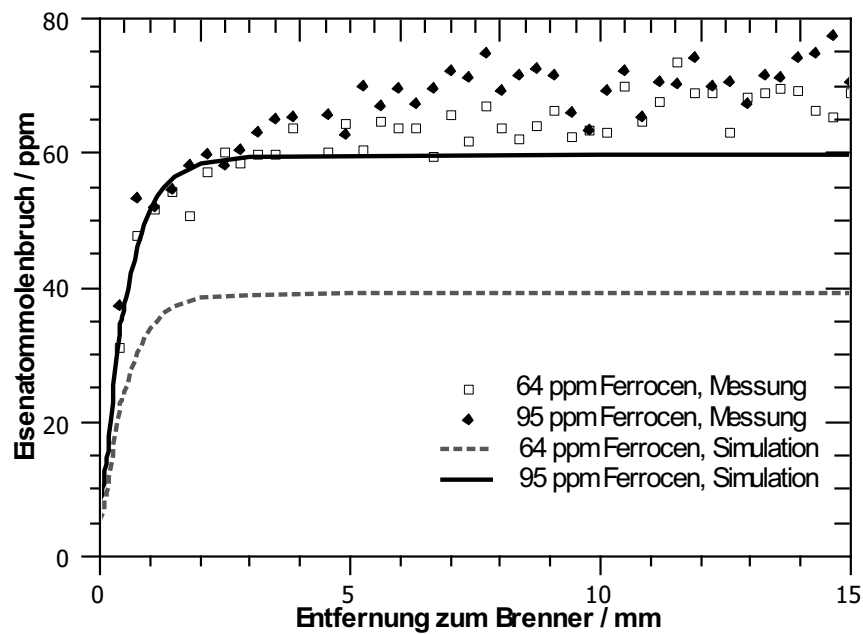


Abbildung 6.19.: Eisenatomkonzentrationen in der stöchiometrischen Flamme

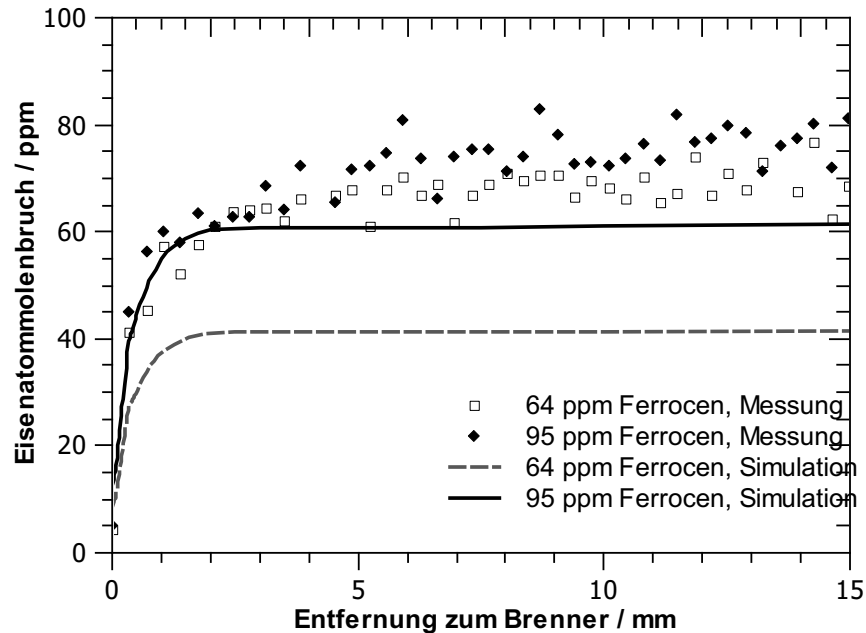


Abbildung 6.20.: Eisenatomkonzentrationen in der brennstoffreichen Flamme ($\varphi = 1,25$)

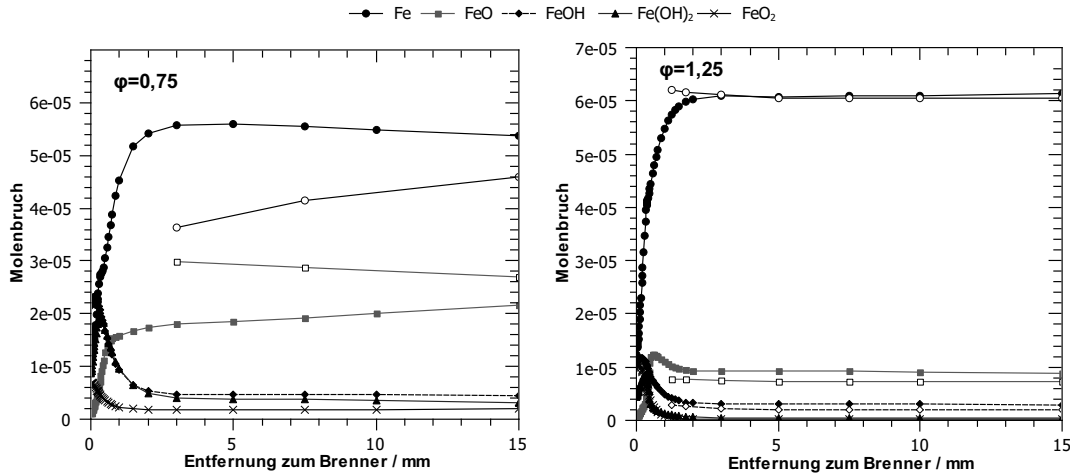


Abbildung 6.21.: Modellierung der Haupteisenspezies in der Flamme (offene Symbole: Konzentrationen im Gleichgewicht bei gleicher Temperatur)

trationsverläufe der wichtigsten Eisenspezies in der Flamme für die brennstoffreiche und die magere Flamme gegenübergestellt sind, illustriert diesen Effekt sehr deutlich. Die wichtigste Eisenspezies neben atomarem Eisen ist sowohl in der mageren als auch in der brennstoffreichen Flamme FeO, wobei in der mageren Flamme doppelt soviel FeO vorkommt wie in der brennstoffreichen. In den ersten 1-2 mm der Flamme treten auch FeOH, Fe(OH)₂ und zu einem geringeren Maße FeO₂ auf, reagieren aber schnell weiter zu Fe und FeO. Aufgrund der generell höheren Flammengeschwindigkeit der brennstoffreicheren Flammen ist somit auch der Anstieg der Fe-Konzentration in der brennstoffreichen Flamme schneller als in der mageren Flamme.

Zum Vergleich sind in Abb. 6.21 zusätzlich die Haupteisenspezies dargestellt, wie sie im Gleichgewicht bei 70 hPa und der Flammentemperatur zu erwarten wären. Bei der mageren Flamme ist die Eisenatomkonzentration in der Flamme höher, als sie es im Gleichgewicht wäre, wohingegen die Eisenoxidkonzentration niedriger ist. Bei größeren Entfernungen vom Brenner nähern sich die Konzentrationen an, was bedeutet, dass sich nach längeren Verweildauern in der Brennkammer die Gleichgewichtskonzentration einstellt. Dies ist auch bei der brennstoffreichen Flamme zu beobachten. Hier zeigt die Flammensimulation, dass die Eisenatomkonzentration bereits nach 3 mm der Gleichgewichtskonzentration entspricht, ähnliches gilt auch für die Konzentrationen von FeO und FeOH.

Es ist auffällig, dass die gemessenen Profile der Eisenatomkonzentration für die beiden verschiedenen anfänglichen Ferrocenkonzentrationen sehr dicht beieinander liegen. Im Falle der mageren Flamme erhöht sich die Eisenatomkonzentration um knapp 10 ppm

bei einer Erhöhung der Ferrocenzugabe um 30 ppm. Bei der stöchiometrischen und der brennstoffreichen Flamme sind die Unterschiede zwischen den Konzentrationsverläufen noch geringer. Der Grund hierfür wird in der starken Anfälligkeit der Messmethode auf das Signal/Rausch-Verhältnis und auf Abweichungen von der Eindimensionalität vermutet. Die Empfindlichkeit der Methode auf das Signal/Rausch-Verhältnis liegt in dem Logarithmus aus Gleichung 4.9 beründet. In der Auswertung muss eine Gerade an die Funktion $\ln(F_{vor}(x)/(F_{rück}(x)))$ angepasst werden, welche bei zunehmendem Signalrauschen an Aussagekraft verliert.

Prinzipiell ist die in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Methode durchaus geeignet, auch Konzentrationen in zweidimensionale Flammen zu messen, wie von Versluis et al. [70] demonstriert wurde. Allerdings beruht die Anwendung der Methode bei den Messungen für diese Arbeit auf der Annahme, dass die Flamme zumindest symmetrisch um ihre Mittleachse in Strömungsrichtung ist. Aufgrund dieser Annahme wurde der Laser nur von einer Seite durch die Flamme gestrahlt (I_{vor}) und für die andere Richtung ($I_{rück}$) wurde das Bild gespiegelt. Zudem basiert die Anpassung einer Geraden an $\ln(F_{vor}(x)/(F_{rück}(x)))$ auf der Annahme, dass die Eisenatomkonzentration im gesamten Flammenquerschnitt konstant ist, oder, in anderen Worten, dass die Eisenatomkonzentration sich nur in Strömungsrichtung ändert, die Flamme also eindimensional ist. Abbildung 6.22 zeigt exemplarisch die gemessene Fluoreszenzintensität (bereits korrigiert bzgl. eventueller Schwankungen in der Laserintensität) bei einer Ferrocenzugabe in der Flamme von 28 ppm; die Richtung des eingestrahnten Lasers ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Am rechten Rand ist gut zu erkennen, dass die Fluoreszenz zunächst nicht abnimmt, sondern relativ konstant bleibt. Bei einer homogenen Eisenatomverteilung müsste diese Kurve nach Gleichung 4.6 exponentiell abfallen. Dieser Widerspruch deutet darauf hin, dass sich die Eisenatomkonzentration entlang der x -Richtung (quer zur Strömung) ändert, so dass nicht über den gesamten Flammenquerschnitt von einer eindimensionalen Flamme ausgegangen werden kann. Aus diesem Grund wurden die Daten der Flammen mit nur 28 ppm Ferrocenzugabe nicht weiter ausgewertet.

Die Fluoreszenzverläufe der höher dotierten Flammen zeigen keine solch eindeutigen Anzeichen von Inhomogenität. Durch die erhöhte Eisenatomkonzentration ist auch die Signalstärke größer, so dass Rauscheffekte weniger prominent sind. In den aufgetragenen Logarithmen des Fluoreszenzverhältnis (Abb. 6.23) ist aber auch hier deutlich zu erkennen, dass die Randbereiche der Flammen Abweichungen von der Linearität zeigen, woraus gefolgert wird, dass auch bei diesen Flammen die Eisenatomkonzentration im Randbereich der Flamme von der im Zentrum abweicht. Daher wurde eine Gerade

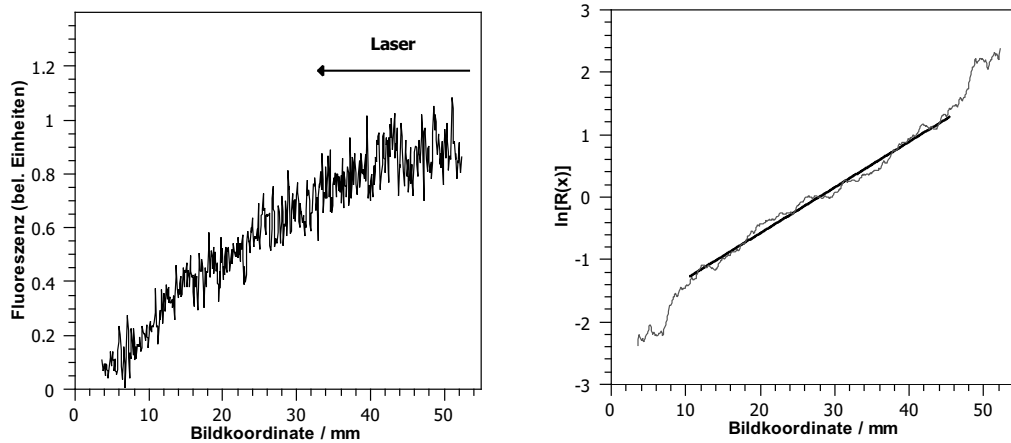


Abbildung 6.22.: Gemessene Fluoreszenz entlang des eingestrahnten Laserstrahls bei 28 ppm Ferrocenzugabe (9 mm über der Brennero­berfläche) und der resul­tierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit anpasster Gerade

nur an die Fluoreszenz aus den zentralen 35 mm der Flamme angepasst. In diesem Bereich ist eine klare Linearität in dem Logarithmus des Fluoreszenzverhältnisses zu erkennen.

Ein Grund, weshalb die Randeffekte gerade bei niedrigen Eisenkonzentrationen in der Flamme eine wichtige Rolle spielen, wird in dem Verhältnis der Laserintensität zur Eisenatomdichte vermutet. Gleichung 4.6 beschreibt den Verlauf der Laserintensität entlang des Flammenquerschnitts in Abhängigkeit der Teilchendichte N . Wenn nun die Anzahl der Teilchen sehr klein im Verhältnis zur Intensität des eingestrahnten Lasers I_0 ist, wird die Laserintensität $I(x)$ nur geringfügig von der Anfangsintensität I_0 abweichen. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Effekt für die im Randbereich der Flamme konstant bleibende Fluoreszenz bei den Flammen mit nur 28 ppm Ferrocen verantwortlich ist.

Bei der Betrachtung der rechten Bilder in den Abbildungen 6.22 und 6.23 ist ein interessantes Phänomen zu beobachten. Obwohl bei der Flamme mit nur 28 ppm Ferrocen der Abfall der Fluoreszenz entlang der Laserrichtung offensichtlich nicht dem exponentiellen Abfall folgt, der nach Gleichung 4.6 erwartet werden würde, scheint das auf die weitere Auswertung keine offensichtliche Auswirkung zu haben. Der Logarithmus des Fluoreszenzverhältnisses ($\ln[R(x)]$) lässt sich durch eine Gerade gut anpassen, so dass auch eine Eisenatomkonzentration berechnet werden könnte. Wenn aber bei dem Aufbau des Experiments Annahmen bezüglich der Symmetrie der Flammen gemacht wurden, die sich später als inkorrekt erweisen, sind die resultierenden Daten nicht aus-

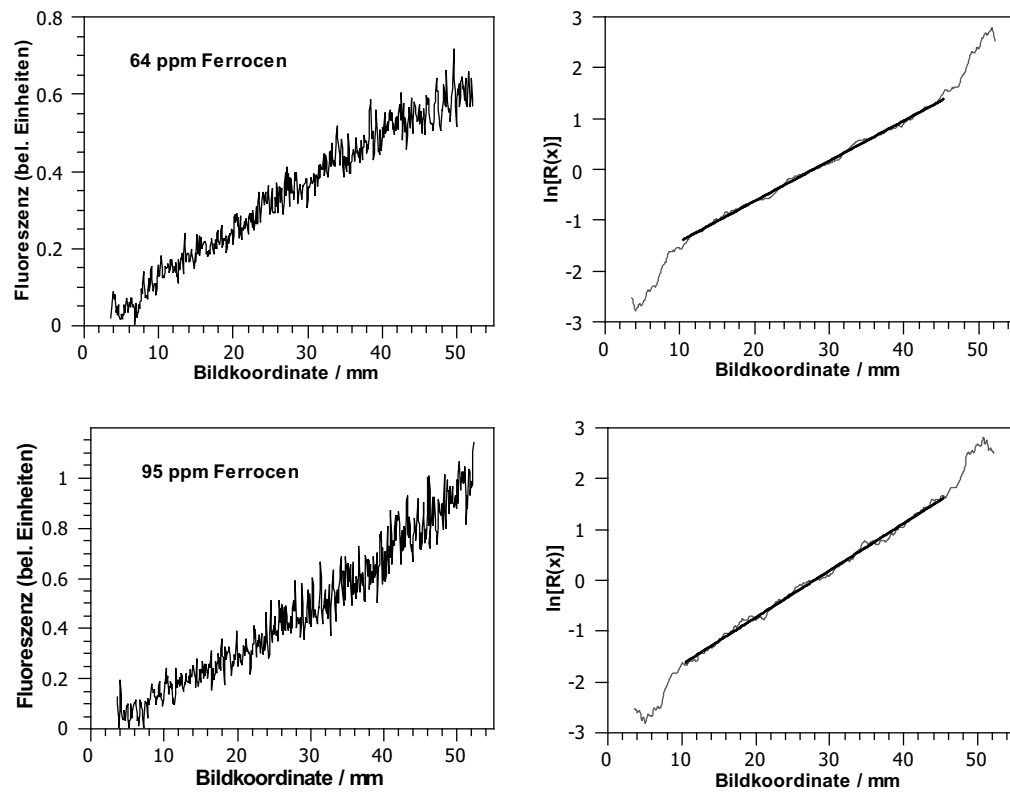


Abbildung 6.23.: Gemessene Fluoreszenz entlang des eingestrahlt Lasers bei 95 ppm und 64 ppm Ferrocenzugabe (9 mm über der Brenneroberfläche) und der resultierende Logarithmus des Fluoreszenzverhältnis mit angepasster Gerade

sagekräftig. Ebenso kann die auf eine eindimensionale Flamme beruhende Auswertung nicht ohne Anpassung auf eine zweidimensionale Flamme übertragen werden, bzw. an den Logarithmus des Fluoreszenzverhältnisses kann nur im eindimensionalen Regime eine Gerade angepasst werden. Eine aufmerksame Betrachtung der Rohdaten kann helfen, solche Fehler zu vermeiden, die unter Umständen sonst unbemerkt bleiben.

Die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Messung von sehr geringen Eisenatomkonzentrationen haben dazu geführt, dass der Effekt von unterschiedlichen Ferrocendotierungen auf die Eisenatomkonzentration in der Flamme nicht in der ursprünglich geplanten Gründlichkeit untersucht werden konnte. Dagegen konnte der Einfluss der Stöchiometrie auf die Konzentrationsverläufe von atomarem Eisen in Propenflammen erstmals gemessen werden. Der Vergleich mit den Modellierungen zeigt, dass der vorgeschlagene Mechanismus die Eisenatomkonzentration in der Flamme gut reproduziert.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Seit einiger Zeit besteht ein erneutes Interesse an dem Einfluss eisenhaltiger Additive, wie z.B. Ferrocen, auf das Verhalten von Flammen. Diese Additive werden zum einen als Brandschutzmittel untersucht, haben aber auch einen Einfluss auf die Rußbildung, so dass Ferrocen auch als Heizöladditiv zur Rußminderung eingesetzt wird. Weiterhin werden Ferrocen und andere eisenhaltige Verbindungen insbesondere in jüngster Zeit als Vorläufer für die Flammensynthese von Eisennanopartikeln eingesetzt und als Katalysator für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren aus Flammen untersucht. Trotzdem ist der Einfluss von Eisen auf die Flammenchemie noch nicht vollständig verstanden. Rumminger et al. [5] haben einen Reaktionsmechanismus für Eisen in Flammen vorgeschlagen, der für eine Reihe von Flammen in seiner Vorhersage der Flammengeschwindigkeit gute Ergebnisse liefert. Bisher fehlten jedoch Konzentrationsmessungen von Eisen und eisenhaltigen Spezies sowie Verläufe der Flammentemperatur, die notwendig sind, um das Modell zu validieren und weiterzuentwickeln. Das Ziel dieser Arbeit war Daten für diese Validierung zur Verfügung zu stellen. Hierfür wurden laminare, vorgemischte Propen/Sauerstoff/Argon-Flammen bei 70 hPa mit unterschiedlichen Ferrocenkonzentrationen im Brenngas und einer Reihe von Stöchiometrien ($0,75 \leq \phi \leq 1,25$ und $\phi = 2, 3$) untersucht. Zudem wurden Vergleichsmessungen der Flammen ohne Ferrocenzugabe durchgeführt und die Messungen wurden Flammensimulationen verglichen.

Erste Messungen wurden mit einem Molekularstrahl-Massenspektrometer durchgeführt. Hierbei konnte der Effekt des Ferrocen auf die Majoritätenspezies wie CO, CO₂ und Wasser nachgewiesen werden. Die Verschiebung der Konzentrationsverläufe in Strömungsrichtung bei Ferrocenzugabe deutet auf die in der Literatur beschriebene Reduzierung der Flammengeschwindigkeit aufgrund des Ferrocens. Der gleiche Effekt war bei den Konzentrationsverläufen der Intermediate C₃H₃, CH₂O und Benzen zu beobachten. Gleichzeitig konnte auch die in der Literatur [16] beschriebene Zunahme der Benzenkonzentration aufgrund der Ferrocenzugabe gemessen werden. Auch die Änderung der maximalen Konzentrationen der anderen untersuchten Intermediate

unterstützt die Schlussfolgerung, dass Ferrocen nicht nur zu einer gleichförmigen Verringerung der Flammengeschwindigkeit führt, sondern die Flammenchemie auf eine sehr komplexe Weise beeinflusst. Hingegen war es nicht möglich, atomares Eisen oder eisenhaltige Spezies nachzuweisen. Der Grund hierfür ist die Düse zur Entnahme des Molekularstrahls, die eine deutliche Reduktion der lokalen Gastemperatur verursacht, was dazu führt, dass festes Eisen und Eisenoxid an der Düse kondensieren. Die dadurch reduzierten Konzentrationen der eisenhaltigen Spezies waren daher unterhalb der Nachweisgrenze, so dass diese Messmethode nicht erfolgreich war. Hier durchgeführte Gleichgewichtsberechnungen für flammenrelevante Gasmischungen mit Ferrocenzugabe unterstützen diese These. Bei 70 hPa kondensiert Eisen bereits bei einer Temperatur von ~ 1650 K, was deutlich über der Höchsttemperatur der Düse ist.

Da die Molekularstrahl-Massenspektrometrie für die Zielsetzung dieser Arbeit nicht die geeignete Methode war, wurde für nachfolgende Messungen ein laser-optisches Verfahren, laserinduzierte Fluoreszenz, verwendet. Zur Bestimmung der Flammentemperatur wurden Übergänge des OH-Radikals im $A^2\Sigma^+ - X^2(1,0)$ Bande bei ~ 282 nm angeregt. Da sich die Fluoreszenz der gewählten Übergänge mit ändernder Temperatur je nach Übergang unterschiedlich verhält, kann aus der Messung der Fluoreszenzintensität auf die Temperatur in der Flamme geschlossen werden. Die gemessenen Temperaturverläufe zeigen nur für die brennstoffreiche Flamme ($\phi = 1,25$) einen Einfluss des Ferrocens auf die Flammentemperatur, die in Ferrocen dotierten Flammen etwas höher liegt. Der anfängliche starke Temperaturgradient in der Reaktionszone der Flamme ist von der Ferrocenzugabe unbeeinflusst, so dass ein flammenhemmender Effekt im Gegensatz zu den massenspektrometrischen Messungen hier nicht erkennbar ist.

Parallel zu den Messungen wurden die Flammen zusätzlich mit der Simulationssoftware “Cantera” [37] unter Verwendung eines vielfach validierten Propen-Mechanismus’ [47] inklusive eines Untermechanismus’ für die Eisenreaktionen [5] modelliert. Der Vergleich mit den modellierten Temperaturverläufen zeigt eine deutliche Diskrepanz: die Messungen liegen durchgängig ~ 450 K über den Simulationen. Systematische Fehler in der Temperaturmessung aufgrund von Laserabsorption, Fluoreszenzreabsorption, Stoßprozessen oder Polarisierung konnten weitestgehend ausgeschlossen werden, so dass den Temperaturmessungen im Rahmen der Fehlergrenzen vertraut wird. Hinzu kommt, dass die gemessenen Temperaturen durchweg 100 - 250 K unter den adiabaten Flammentemperaturen liegen, was im Vergleich mit der Literatur für unterschiedlichste Flammen ein realistischer Wert zu sein scheint. Der Grund für die Diskrepanz zwi-

schen Modell und Messung wird daher in der Modellierung der Flammengeschwindigkeit für nah-stöchiometrische Flammen vermutet. Weitere Arbeiten, insbesondere Messungen von Flammengeschwindigkeiten von Niederdruckflammen mit geringer Inertgaskonzentration und der Abgleich mit Simulationen, sind hier vonnöten.

Eisenatomkonzentrationen wurden mit einem absorptionssensitiven LIF-Verfahren durchgeführt. Hierfür wurde ein Übergang des Eisenatoms angeregt und die resultierende Fluoreszenz wurde als Maß für die Laserabsorption entlang der Laserachse verwendet. Durch das Lambert-Beer'sche Gesetz kann dann von der Absorption auf die Eisenatomkonzentration geschlossen werden. Die gemessenen Konzentrationsprofile zeigen, dass die Stöchiometrie einen Einfluss auf die Eisenatomkonzentration in der Flamme hat. Je mehr Sauerstoff vorhanden ist, desto geringer ist die Eisenatomkonzentration. Bei einer Ferrocenzugabe von 95 ppm steigt die Eisenkonzentration von 65 ppm in der mageren Flamme auf bis zu 85 ppm in der brennstoffreichen Flamme. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Modellierung überein. Die Modellierung legt nahe, dass der Einfluss der Stöchiometrie in der vermehrten Bildung von Eisenoxid (FeO) bei erhöhter Sauerstoffkonzentration begründet ist. Allerdings wird von dem Modell ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge der Ferrocenzugabe und der korrespondierenden Eisenatomkonzentration in der Flamme vorhergesagt, wohingegen bei den Messungen nur geringe Unterschiede zwischen 64 ppm und 95 ppm Ferrocenzugabe zu erkennen waren. Diese Diskrepanz ist nicht vollständig geklärt, wobei allerdings den Messungen bei größeren Ferrocenzugaben stärker vertraut wird, da die verwendete Methode sehr anfällig für Signalrauschen ist, welches bei geringeren Konzentrationen eine wichtigere Rolle spielt. Abweichungen von der Eindimensionalität der Flamme, insbesondere im Randbereich, führen zu zusätzlichen Verzerrungen des Fluoreszenzverlaufs. Bei sehr geringen Eisenatomkonzentrationen muss die Laserintensität niedrig genug sein, dass Absorption beobachtet werden kann, gleichzeitig führt das zu einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis. Zukünftige Messungen mit Ferrocenzugaben über 95 ppm könnten diese Probleme umgehen und gleichzeitig den Effekt einer Änderung der Ferrocenzugabe auf die resultierende Eisenatomkonzentration aufzeigen. Zudem wären Messungen anderer eisenhaltigen Spezies, insbesondere von FeO , in einer Verbrennungsumgebung interessant zur weiteren Validierung des Reaktionsmechanismus für Eisen. Hierfür könnte dasselbe Messverfahren mit einer Laserwellenlänge, die einem elektronischen Übergang des FeO -Moleküls entspricht, verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Alan C. Eckbreth. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach: Amsterdam, 1996.
- [2] Key World Energy Statistics, 2010.
- [3] G. Lask and H. G. Wagner. Influence of additives on the velocity of laminar flames. In *Proc. Combust. Inst.*, volume 8, pages 432–438, 1962. Eighth Symposium (International) on Combustion.
- [4] U. Bonne, W. Jost, and H. G. Wagner. Iron Pentacarbonyl in Methane-Oxygen (or Air) Flames. *Fire Research Abstracts and Reviews*, 4(6), 1962. Fire Research Abstracts and Reviews 6.
- [5] M. D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, and G. T. Linteris. Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl. *Combustion and Flame*, 116(1-2):207–219, 1999.
- [6] RG Daniel, KL McNesby, RR Skaggs, P. Saguear, and AW Miziolek. Spectroscopy of Inhibited Counterflow Diffusion Flames. In *1997 JANNAF Propellant Development and Characterization Subcommittee Meeting*.
- [7] C.B. Kellogg and K.K. Irikura. Gas-Phase thermochemistry of iron oxides and hydroxides: portrait of a super-efficient flame suppressant. *J. Phys. Chem. A*, 103(8):1150–1159, 1999.
- [8] G. T. Linteris, M. D. Rumminger, and V. I. Babushok. Premixed carbon monoxide-nitrous oxide-hydrogen flames: measured and calculated burning velocities with and without Fe(CO)₅. *Combustion and Flame*, 122(1-2):58–75, 2000.
- [9] A.M. Danilov. Fuel Additives: Evolution and Use in 1996-2001. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 37:444–455, 2001.
- [10] K. B. Kim, K. A. Masiello, and D. W. Hahn. Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames. *Combustion and Flame*, 154(1-2):164–180, 2008.

- [11] M. Kasper and K. Siegmann. The influence of ferrocene on PAH synthesis in acetylene and methane diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 140(1):333–350, 1998.
- [12] M. Kasper, K. Sattler, K. Siegmann, and U. Matter. The effect of ferrocene addition on particle formation and burnout in combustion processes. *Journal of Aerosol Science*, 29:617–618, 1998.
- [13] K.E. Ritrievi, J.P. Longwell, and A.F. Sarofim. The effects of ferrocene addition on soot particle inception and growth in premixed ethylene flames. *Combustion and Flame*, 70(1):17–31, 1987.
- [14] J. Zhang and C.M. Megaridis. Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air nonpremixed flames. *Combustion and Flame*, 105(4):528–540, 1996.
- [15] PA Bonczyk. Effect of ferrocene on soot in a prevaporized iso-octane/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 87(3-4):233–244, 1991.
- [16] VI Babushok, W. Tsang, and KL McNesby. Additive influence on polycyclic aromatic hydrocarbon formation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2):2315–2323, 2002.
- [17] C. Hecht, H. Kronemayer, T. Dreier, H. Wiggers, and C. Schultz. Imaging measurements of atomic iron concentration with laser-induced fluorescence in a nanoparticle synthesis flame reactor. *Appl. Phys. B*, 94:119–125, 2008.
- [18] H. R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, and H. Seifert. Formation of nanoparticles in flames; measurement by particle mass spectrometry and numerical simulation. *Nanotechnology*, 16(7):S354–S361, 2005.
- [19] S. Staude, C. Hecht, I. Wlokas, C. Schulz, and B. Atakan. Experimental and Numerical Investigation of Fe(CO)₅ Addition to a Laminar Premixed Hydrogen/Oxygen/Argon Flame. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 223(4-5):639–649, 2009.
- [20] C. Janzen and P. Roth. Formation and characteristics of Fe₂O₃ nano-particles in doped low pressure H₂/O₂/Ar flames. *Combustion and Flame*, 125(3):1150–1161, 2001.
- [21] K. Kuwana and K. Saito. Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to cvd synthesis of carbon nanotubes. *Proc. Combust. Inst.*, 31(2):1857–1864, 2007.

-
- [22] J. Z. Wen, H. Richter, W. H. Green, J. B. Howard, M. Treska, P. M. Jardim, and J. B. Vander Sande. Experimental study of catalyst nanoparticle and single walled carbon nanotube formation in a controlled premixed combustion. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13):1561–1569, 2008.
- [23] A. Miller, G. Ahlstrand, D. Kittelson, and M. Zachariah. The fate of metal (Fe) during diesel combustion: Morphology, chemistry, and formation pathways of nanoparticles. *Combustion and Flame*, 149(1-2):129–143, 2007.
- [24] Bing Guo and Ian M. Kennedy. Gas-phase flame synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for use in a health effects study. *Aerosol Science and Technology*, 41(10):944 – 951, 2007.
- [25] G. T. Linteris, M. D. Rumminger, V. Babushok, and W. Tsang. Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2965–2972, 2000.
- [26] G.T. Linteris and V.I. Babushok. Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2):2535–2542, 2009.
- [27] K. Park, G.T. Bae, and K.S. Shin. The Addition Effect of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ on Methane Ignition. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(2):175–176, 2002.
- [28] Marc D. Rumminger and Gregory T. Linteris. The role of particles in the inhibition of premixed flames by iron pentacarbonyl. *Combustion and Flame*, 123(1-2):82–94, 2000.
- [29] Marc D. Rumminger and Gregory T. Linteris. The role of particles in the inhibition of counterflow diffusion flames by iron pentacarbonyl. *Combustion and Flame*, 128(1-2):145–164, 2002.
- [30] J. Z. Wen, F. Goldsmith, R. W. Ashcraft, and W. H. Green. Detailed Kinetic Modeling of Iron Nanoparticle Synthesis from the Decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *Journal of physical chemistry. C*, 111(15):5677–5688, 2007.
- [31] K. Tian, Z. S. Li, S. Staude, B. Li, Z. W. Sun, A. Lantz, M. Aldén, and B. Atakan. Influence of ferrocene addition to a laminar premixed propene flame: Laser diagnostics, mass spectrometry and numerical simulations. *Proc. Combust. Inst.*, 32(1):445–452, 2009.
- [32] I. Glassman and R.A. Yetter. *Combustion*. Elsevier: Amsterdam, 2008.

- [33] J. Warnatz and U. Maas. *Technische Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellbildung, Schadstoffentstehung*. Springer: Berlin, 1992.
- [34] DE Jensen and GA Jones. Catalysis of radical recombination in flames by iron. *The Journal of Chemical Physics*, 60:3421, 1974.
- [35] F. Joos. *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*. Springer: Berlin, 2006.
- [36] Coltrin M.E. Glarborg P. Kee, R.J. *Chemically Reacting Flow, Theory and Practice*. John Wiley and Sons: New Jersey, 2003.
- [37] D. G. Goodwin. An open-source, extensible software suite for cvd process simulation. *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI*, 14:2003–08, 2003.
- [38] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH: Weinheim, 1987.
- [39] C.K. Law. *Combustion physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [40] C.H. Shomate. A Method for Evaluating and Correlating Thermodynamic Data. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(4):368–372, 1954.
- [41] A. Burcat and B. Ruscic. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables, 23.08.2009 2009.
- [42] LV Gurvich, IV Veyts, and CB Alcock. *Thermodynamic properties of individual substances*. Hemisphere Pub. Corp.: New York, 1989.
- [43] PJ Linstrom and WG Mallard. NIST Chemistry WebBook. *NIST Standard Reference Database*, 69:6–3, 2001.
- [44] S. Marthur, PK Tondon, and SC Saxena. Thermal Conductivity of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of Real Gases. *Molecular Physics*, 12:569–579, 1967.
- [45] Stewart W.E. Bird, R.G and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley and Sons: New York, 1960.
- [46] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, and J.A. Miller. A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. *Sandia National Laboratories Report SAND86-8246*, 1986.
- [47] CJ Sung, B. Li, H. Wang, and CK Law. Structure and sooting limits in counter-flow methane/air and propane/air diffusion flames from 1 to 5 atmospheres. In

- Symposium (International) on Combustion*, volume 27, pages 1523–1529. Elsevier, 1998.
- [48] M. Frenklach, H. Wang, CL Yu, M. Goldenberg, CT Bowman, RK Hanson, DF Davidson, EJ Chang, GP Smith, DM Golden, et al. GRI-Mech 1.2.
- [49] K. Kim and K.S. Shin. Shock tube and modeling study of the ignition of propane. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(3):303–307, 2001.
- [50] C.E. Lee, C.B. Oh, I.S. Jung, and J. Park. A study on the determination of burning velocities of LFG and LFG-mixed fuels. *Fuel*, 81(13):1679–1686, 2002.
- [51] G. T. Linteris, V. R. Katta, and F. Takahashi. Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames. *Combustion and Flame*, 138(1-2):78–96, 2004.
- [52] K. Kohse-Höinghaus and J.B. Jeffries. *Applied Combustion Diagnostics*. Taylor and Francis: London, 2002.
- [53] J.C. Biordi. Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 3(3):151–173, 1977.
- [54] N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, and K. Kohse-Höinghaus. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2):168–191, 2009.
- [55] Ulf Bergmann. *Massenspektroskopische Untersuchungen in Galliumnitrid bildenden Gasphasen*. PhD thesis, Universität Bielefeld, 2000.
- [56] C. Weickhardt, F. Moritz, and J. Grotemeyer. Time-of-flight mass spectrometry: State-of the-art in chemical analysis and molecular science. *Mass Spectrometry Reviews*, 15(3):139–162, 1996.
- [57] A. T. Hartlieb, B. Atakan, and K. Kohse-Höinghaus. Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame. *Combustion and Flame*, 121(4):610 – 624, 2000.
- [58] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer: Berlin, 21. edition, 2002.
- [59] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer Verlag: Berlin, fifth edition, 2007.

- [60] A. Bülter, U. Lenhard, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, and A. Brockhinke. LASKIN: Efficient simulation of spectra affected by energy transfer. *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, 2004.
- [61] R.A. Copeland, M.L. Wise, and D.R. Crosley. Vibrational energy transfer and quenching of hydroxyl ($A^2\Sigma^+$, $v=1$). *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20):5710–5715, 1988.
- [62] AT Hartlieb, D. Markus, W. Kreutner, and K. Kohse-Höinghaus. Measurement of vibrational energy transfer of OH ($A^2\Sigma^+$, $v=1 \rightarrow 0$) in low-pressure flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 65(1):81–91, 1997.
- [63] J.B. Jeffries, K. Kohse-Höinghaus, G.P. Smith, R.A. Copeland, and D.R. Crosley. Rotational-level-dependent quenching of OH ($A^2\Sigma^+$) at flame temperatures. *Chemical Physics Letters*, 152(2-3):160–166, 1988.
- [64] U. Rahmann, A. Bülter, U. Lenhard, R. Düsing, D. Markus, A. Brockhinke, and K. Kohse-Höinghaus. LASKIN: A Simulation Program for Time-Resolved LIF-Spectra. Technical report, University of Bielefeld, Faculty of Chemistry, Physical Chemistry I.
- [65] B. Atakan, J. Heinze, and UE Meier. OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and two-dimensional measurements exciting the A–X (1, 0) transition. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 64(5):585–591, 1997.
- [66] K.J. Rensberger, J.B. Jeffries, R.A. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M.L. Wise, and D.R. Crosley. Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames. *Applied Optics*, 28(17):3556–3566, 1989.
- [67] U. Westblom, F. Fernandez-Alonso, C.R. Mahon, G.P. Smith, J.B. Jeffries, and D.R. Crosley. Laser-induced fluorescence diagnostics of a propane/air flame with a manganese fuel additive. *Combustion and flame*, 99(2):261–268, 1994.
- [68] AT Hartlieb, B. Atakan, and K. Kohse-Höinghaus. Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 70(3):435–445, 2000.
- [69] A. Lawitzki, I. Plath, W. Stricker, J. Bittner, U. Meier, and K. Kohse-Höinghaus. Laser-induced fluorescence determination of flame temperatures in comparison with CARS measurements. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 50(6):513–518, 1990.

-
- [70] M. Versluis, N. Georgiev, L. Martinsson, M. Aldén, and S. Kröll. 2-D absolute OH concentration profiles in atmospheric flames using planar LIF in a bi-directional laser beam configuration. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 65(3):411–417, 1997.
- [71] R.C. Hilborn. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *Arxiv preprint physics/0202029*, 2002.
- [72] Kramida A.E. Reader J. Ralchenko, Yu. and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), [Online], 04.08.2010 2010.
- [73] M.A. Siddiqi and B. Atakan. Combined experiments to measure low sublimation pressures and diffusion coefficients of organometallic compounds. *Thermochimica Acta*, 452:128–134, 2007.
- [74] <http://www.python.org>.
- [75] F.P. Banfield and M.C.E. Huber. Oscillator strengths of ultraviolet Fe I lines from hook-method measurements on a furnace. *The Astrophysical Journal*, 186:335–346, 1973.
- [76] IE Gerasimov, DA Knyazkov, AG Shmakov, AA Paletsky, VM Shvartsberg, TA Bolshova, and OP Korobeinichev. Inhibition of hydrogen-oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2010.
- [77] Gregory T. Linteris, Vadim D. Knyazev, and Valeri I. Babushok. Inhibition of premixed methane flames by manganese and tin compounds. *Combustion and Flame*, 129(3):221–238, 2002.
- [78] Gregory T. Linteris, Marc D. Rumminger, and Valeri I. Babushok. Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(3):288–329, 2008.
- [79] T. Hirasawa, C. J. Sung, Z. Yang, A. Joshi, and H. Wang. Effect of ferrocene addition on sooting limits in laminar premixed ethylene/oxygen/argon flames. *Combustion and Flame*, 139(4):288–299, 2004.
- [80] K.E. Lewis and G.P. Smith. Bond dissociation energies in ferrocene. *Journal of the American Chemical Society*, 106(16):4650–4651, 1984.
- [81] B. J. McBride, S. Gordon, and M. A. Reno. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. *NASA TM-4513*, 1993.

- [82] C. Pflitsch, D. Viefhaus, U. Bergmann, V. Kravets, H. Nienhaus, and B. Atakan. Growth of thin iron oxide films on Si (100) by MOCVD. *Journal of the Electrochemical Society*, 153:C546–C550, 2006.
- [83] K. Kohse-Höinghaus, U. Meier, and B. Attal-Trétout. Laser-induced fluorescence study of OH in flat flames of 1-10 bar compared with resonance CARS experiments. *Applied Optics*, 29(10):1560–1569, 1990.
- [84] P. Desgroux, L. Gasnot, JF Pauwels, and LR Sochet. Correction of LIF temperature measurements for laser absorption and fluorescence trapping in a flame. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 61(4):401–407, 1995.
- [85] PH Paul. Vibrational Energy Transfer and Quenching of OH $A^2\Sigma^+$ ($v'=1$) Measured at High Temperatures in a Shock Tube. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(21):8472–8476, 1995.
- [86] P. Monkhouse and S. Selle. Energy transfer in the $A^2\Sigma^+$ state of OH following $v'=1$ excitation in a low pressure CH₄/O₂-flame. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 66(5):645–651, 1998.
- [87] P.M. Doherty and D.R. Crosley. Polarization of laser-induced fluorescence in OH in an atmospheric pressure flame. *Applied optics*, 23(5):713–721, 1984.
- [88] A. Brockhinke, U. Lenhard, A. Bülter, and K. Kohse-Höinghaus. Energy transfer in the OH $A^2\Sigma^+$ state: The role of polarization and of multi-quantum energy transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(5):874–881, 2005.
- [89] N. Georgiev and M. Aldén. Developments of laser-induced fluorescence for two-dimensional multi-species imaging in flames. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52(8):1105–1112, 1997.
- [90] K. Kohse-Höinghaus and A. Brockhinke. Experimental and numerical methods for studying the flame structure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 45(4):349–364, 2009.
- [91] AG Löwe, AT Hartlieb, J. Brand, B. Atakan, and K. Kohse-Höinghaus. Diamond deposition in low-pressure acetylene flames: in situ temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectrometry. *Combustion and Flame*, 118(1-2):37–50, 1999.
- [92] S.G. Davis, C.K Law, and H. Wang. Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames. *Combustion and Flame*, 119:375–399, 1999.

- [93] M. Gerstein, O. Levine, and E.L. Wong. Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1):418–422, 1951.
- [94] GJ Gibbs and HF Calcote. Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 4(3):226–237, 1959.
- [95] R. Günther and G. Janisch. Meßwerte der Flammengeschwindigkeit von Gasen und Gasgemischen. *Chemie Ingenieur Technik*, 43(17):975–978, 1971.
- [96] W.H. Clingman, R.S. Brokaw, and R.N. Pease. Burning velocities of methane with nitrogen-oxygen argon-oxygen, and helium-oxygen mixtures. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 4, pages 310–313. Elsevier, 1953.

A. Reaktionsmechanismus

Der nachfolgende Reaktionsmechanismus stammt aus 47 und wurde um die Eisenchemie aus 5 erweitert. Zunächst sind die berücksichtigten Elemente und Spezies aufgelistet. Anschließend folgen für jede Spezies die thermodynamischen Daten in Form der Koeffizienten für die NASA-Polynome. Abschließend sind die benötigten Konstanten zur Berechnung der Transportdaten angegeben. Zuletzt folgt die Liste der Reaktionen, die definiert sind mit den Konstanten zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten.


```

# -*- coding: cp1252 -*-
# Generated from file fec.m
# by ck2cti on Fri Sep 01 17:38:52 2006
#
# Transport data from file trandat.txt.

units(length = "cm", time = "s", quantity = "mol",
act_energy = "cal/mol")

ideal_gas(name = "gas",
elements = "O H C N Ar Fe ",
species = "" H2 H O O2 OH H2O HO2 H2O2 C
CH
CH2 CH2* CH3 CH4 CO CO2 HCO
CH2O CH2OH CH3O
CH3OH C2H C2H2 C2H3 C2H4 C2H5
C2H6 HCCO CH2CO HCCOH
AR N2 C2H3O C2O C3H2 C3H3
pC3H4 aC3H4 C4H C4H2
H2C4O n-C4H3 i-C4H3 C4H4 n-C4H5
i-C4H5 C4H6 C4H612 C5H2 C5H3
C6H C6H2 C6H3 1-C6H4 c-C6H4 n-
C6H5 i-C6H5 1-C6H6 n-C6H7 i-C6H7
C6H C6H7 C6H8 Al Al- C6H5O C6H5OH
C5H6 C5H5 C5H5O C5H4OH
C5H4O C4H10 iC4H10 pC4H9 sC4H9
tC4H9 iC4H9 C4H81 C4H82 iC4H8
C4H7 iC4H7 C3H8 nC3H7 iC3H7
C3H6 aC3H5 sC3H5 CH3CO CH3CO
CH3COCH3 C2H3CHO FEC10H10 FE FEO
FEOH FEO2H2 FEO2 FEH FEOOH
FECO FEC2O2 FEC3O3 FEC4O4 FEC5O5
""",
reactions = "all",
transport = "Mix",
initial_state = state(temperature = 300.0,
pressure = OneAtm) )

#-----
# Species data
#-----

species(name = "H2",
atoms = " H:2 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.344331120E+000,
7.980520750E-003,
-1.947815100E-005, 2.015720940E-008, -
7.376117610E-012,
-9.179351730E+002, 6.830102380E-001] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.337279200E+000,
-4.940247310E-005,
4.994567780E-007, -1.795663940E-010,
2.002553760E-014,
-9.501589220E+002, -3.205023310E+000] )
),
transport = gas_transport(
geom = "linear",
diam = 2.92,
well_depth = 38.00,
polar = 0.79,
rot_relax = 280.00),
note = "TPIS78"
)

species(name = "H",
atoms = " H:1 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.500000000E+000,
7.053328190E-013,
-1.995919640E-015, 2.300816320E-018, -
9.277323320E-022,
2.547365990E+004, -4.466828530E-001] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.50000010E+000,
-2.308429730E-011,
1.615619480E-014, -4.735152350E-018,
4.981973570E-022,
2.547365990E+004, -4.466829140E-001] )
),
transport = gas_transport(
geom = "atom",
diam = 2.05,
well_depth = 145.00),
note = "L 7/88"
)

species(name = "O",
atoms = " O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.168267100E+000,
-3.279318840E-003,
6.643063960E-006, -6.128066240E-009,
2.112659710E-012,
2.912225920E+004, 2.051933460E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.569420780E+000,
-8.597411370E-005,

```

```

1.228336910E-015,      4.194845890E-008, -1.001777990E-011,
2.921757910E+004,    4.784338640E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "atom",
    diam = 2.75,
    well_depth = 80.00),
    note = "L 1/90"
)

species(name = "O2",
    atoms = "O:2 ",
    thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.782456360E+000,
-2.996734160E-003,
9.847302010E-006, -9.681295090E-009,
3.243728370E-012,
-1.063943560E+003, 3.657675730E+000] ),
        NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.282537840E+000,
1.483087540E-003,
-7.579666690E-007, 2.094705550E-010, -
2.167177940E-014,
-1.088457720E+003, 5.453231290E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "linear",
        diam = 3.46,
        well_depth = 107.40,
        polar = 1.60,
        rot_relax = 3.80),
    note = "TPIS89"
)

species(name = "OH",
    atoms = "O:1 H:1 ",
    thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.992015430E+000,
-2.401317520E-003,
4.617938410E-006, -3.881133330E-009,
1.364114700E-012,
3.615080560E+003, -1.039254580E-001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.092887670E+000,
5.484297160E-004,
1.265052280E-007, -8.794615560E-011,
1.174123760E-014,
3.858657000E+003, 4.476696100E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "linear",
        diam = 2.75,
        well_depth = 80.00),
    note = "L 1/90"
)

species(name = "H2O",
    atoms = "H:2 O:1 ",
    thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.198640560E+000,
-2.036434100E-003,
6.520402110E-006, -5.487970620E-009,
1.771978170E-012,
-3.029372670E+004, -8.490322080E-001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.033992490E+000,
2.176918040E-003,
-1.640725180E-007, -9.704198700E-011,
1.682009920E-014,
-3.000429710E+004, 4.966770100E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 2.61,
        well_depth = 572.40,
        dipole = 1.84,
        rot_relax = 4.00),
    note = "L 8/89"
)

species(name = "HO2",
    atoms = "H:1 O:2 ",
    thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.301798010E+000,
-4.749120510E-003,
2.115828910E-005, -2.427638940E-008,
9.292251240E-012,
2.948080400E+002, 3.716662450E+000] ),
        NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 4.017210900E+000,
2.239820130E-003,
-6.336581500E-007, 1.142463700E-010, -
1.079085350E-014,
1.118567130E+002, 3.785102150E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 3.46,
        well_depth = 107.40,
        rot_relax = 1.00),
    note = "L 5/89"
)

species(name = "H2O2",
    atoms = "H:2 O:2 ",

```

```

thermo = (
  NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.276112690E+000,
-5.428224170E-004,
1.673357010E-005, -2.157708130E-008,
8.624543630E-012,
-1.770258210E+004, 3.435050740E+000] ),
  NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 4.165002850E+000,
4.908316940E-003,
-1.901392250E-006, 3.711859860E-010, -
2.879083050E-014,
-1.786178770E+004, 2.916156620E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 3.46,
  well_depth = 107.40,
  rot_relax = 3.80),
  note = "L 7/88"
)

species(name = "C",
  atoms = "C:1 ",
  thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.554239550E+000,
-3.215377240E-004,
7.337922450E-007, -7.322348890E-010,
2.665214460E-013,
8.544388320E+004, 4.531308480E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.492668880E+000,
4.798892840E-005,
-7.243350200E-008, 3.742910290E-011, -
4.872778930E-015,
8.545129530E+004, 4.801503730E+000] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "atom",
    diam = 3.30,
    well_depth = 71.40),
  note = "L11/88"
)

species(name = "CH",
  atoms = "C:1 H:1 ",
  thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.489816650E+000,
3.238355410E-004,
-1.688990650E-006, 3.162173270E-009, -
1.406090670E-012,
7.079729340E+004, 2.084011080E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.878464730E+000,
9.709136810E-004,

```

```

1.444456550E-007, -1.306878490E-010,
1.760793830E-014,
7.101243640E+004, 5.484979990E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "linear",
  diam = 2.75,
  well_depth = 80.00),
  note = "TPIS79"
)

species(name = "CH2",
  atoms = "C:1 H:2 ",
  thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.762678670E+000,
9.688721430E-004,
2.794898410E-006, -3.850911530E-009,
1.687417190E-012,
4.600404010E+004, 1.562531850E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.874101130E+000,
3.656392920E-003,
-1.408945970E-006, 2.601795490E-010, -
1.877275670E-014,
4.626360400E+004, 6.171193240E+000] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 3.80,
    well_depth = 144.00),
  note = "L S/93"
)

species(name = "CH2*",
  atoms = "C:1 H:2 ",
  thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.198604110E+000,
-2.366614190E-003,
8.232962200E-006, -6.688159810E-009,
1.943147370E-012,
5.049681630E+004, -7.691189670E-001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.292038420E+000,
4.655886370E-003,
-2.011919470E-006, 4.179060000E-010, -
3.397163650E-014,
5.092599970E+004, 8.626501690E+000] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 3.80,
    well_depth = 144.00),
  note = "L S/93"
)

```

```

)

species(name = "CH3",
atoms = " C:1 H:3 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.673590400E+000,
2.010951750E-003,
5.730218560E-006, -6.871174250E-009,
2.543857340E-012,
1.644499880E+004, 1.604564330E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.285717720E+000,
7.239900370E-003,
-2.987143480E-006, 5.956846440E-010, -
4.671543940E-014,
1.677558430E+004, 8.480071790E+000] )
),
transport = gas_transport(
geom = "linear",
diam = 3.80,
well_depth = 144.00),
note = "L11/89"
)

species(name = "CH4",
atoms = " C:1 H:4 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 5.149876130E+000,
-1.367097880E-002,
4.918005990E-005, -4.847430260E-008,
1.666939560E-011,
-1.024664760E+004, -4.641303760E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 7.485149500E-002,
1.339094670E-002,
-5.732858090E-006, 1.222925350E-009, -
1.018152300E-013,
-9.468344590E+003, 1.843731800E+001] )
),
transport = gas_transport(
geom = "nonlinear",
diam = 3.75,
well_depth = 141.40,
polar = 2.60,
rot_relax = 13.00),
note = "L 8/88"
)

species(name = "CO",
atoms = " C:1 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.579533470E+000,
-6.103536800E-004,
1.016814330E-006, 9.070058840E-010, -
9.044244990E-013,
-1.434408600E+004, 3.508409280E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.715185610E+000,
2.062527430E-003,
-9.988257710E-007, 2.300530080E-010, -
2.036477160E-014,
-1.415187240E+004, 7.818687720E+000] )
),
transport = gas_transport(
geom = "linear",
diam = 3.65,
well_depth = 98.10,
polar = 1.95,
rot_relax = 1.80),
note = "TPIS79"
)

species(name = "CO2",
atoms = " C:1 O:2 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.356773520E+000,
8.984596770E-003,
-7.123562690E-006, 2.459190220E-009, -
1.436995480E-013,
-4.837196970E+004, 9.901052220E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.857460290E+000,
4.414370260E-003,
-2.214814040E-006, 5.234901880E-010, -
4.720841640E-014,
-4.875916600E+004, 2.271638060E+000] )
),
transport = gas_transport(
geom = "linear",
diam = 3.76,
well_depth = 244.00,
polar = 2.65,
rot_relax = 2.10),
note = "L 7/88"
)

species(name = "HCO",
atoms = " H:1 C:1 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.221185840E+000,
-3.243925320E-003,
1.377994460E-005, -1.331440930E-008,
4.337688650E-012,
3.839564960E+003, 3.394372430E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 2.772174380E+000,
4.956955260E-003,

```



```

-2.484456130E-006, 5.891617780E-010, -
5.335087110E-014,
4.011918150E+003, 9.798344920E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.59,
    well_depth = 498.00),
note = "L12/89"
)

species(name = "CH2O",
atoms = " H:2 C:1 O:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.793723150E+000,
-9.908333690E-003,
3.732200080E-005, -3.792852610E-008,
1.317726520E-011,
-1.430895670E+004, 6.028129000E-001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 1.760690080E+000,
9.200000820E-003,
-4.422588130E-006, 1.006412120E-009, -
8.838556400E-014,
-1.399583230E+004, 1.365632300E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.59,
    well_depth = 498.00,
    rot_relax = 2.00),
note = "L 8/88"
)

species(name = "CH2OH",
atoms = " C:1 H:3 O:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.863889180E+000,
5.596723040E-003,
5.932717910E-006, -1.045320120E-008,
4.369672780E-012,
-3.193913670E+003, 5.473022430E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 3.692665690E+000,
8.645767970E-003,
-3.751011200E-006, 7.872346360E-010, -
6.485542010E-014,
-3.242506270E+003, 5.810432150E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.69,
    well_depth = 417.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 2.00),
note = "GUNL93"
)

species(name = "CH3O",
atoms = " C:1 H:3 O:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.106204000E+000,
7.216595000E-003,
5.338472000E-006, -7.377636000E-009,
2.075610000E-012,
9.786011000E+002, 1.315217700E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 3.770799000E+000,
7.871497000E-003,
-2.656384000E-006, 3.944431000E-010, -
2.112616000E-014,
1.278325200E+002, 2.929575000E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.69,
    well_depth = 417.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 2.00),
note = "L2I686"
)

species(name = "CH3OH",
atoms = " C:1 H:4 O:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 5.715395820E+000,
-1.523091290E-002,
6.524411550E-005, -7.108068890E-008,
2.613526980E-011,
-2.564276560E+004, -1.504098230E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 3500.00], [ 1.789707910E+000,
1.409382920E-002,
-6.365008350E-006, 1.381710850E-009, -
1.170602200E-013,
-2.537487470E+004, 1.450236230E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.63,
    well_depth = 481.80,
    rot_relax = 1.00),
note = "L 8/88"
)

species(name = "C2H",

```


[illegible]

```

-7.453750000E+002, 4.366000000E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.500000000E+000,
0.000000000E+000,
0.000000000E+000,
0.000000000E+000,
-7.453750000E+002, 4.366000000E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "atom",
    diam = 3.33,
    well_depth = 136.50),
note = "120186"
)

species(name = "N2",
atoms = " N:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.298677000E+000,
1.408240400E-003,
-3.963222000E-006, 5.641515000E-009, -
2.444854000E-012,
-1.020899900E+003, 3.950372000E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.926640000E+000,
1.487976800E-003,
-5.684760000E-007, 1.009703800E-010, -
6.753351000E-015,
-9.227977000E+002, 5.980528000E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 3.62,
    well_depth = 97.53,
    polar = 1.76,
    rot_relax = 4.00),
note = "121286"
)

species(name = "C2H3O",
atoms = " O:1 H:3 C:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.409062400E+000,
1.073857400E-002,
1.891492500E-006, 7.158583100E-009,
2.867385100E-012,
1.521476600E+003, 9.571453500E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 5.975669900E+000,
8.130591400E-003,
-2.743624500E-006, 4.070304100E-010, -
2.176017100E-014,
4.903217800E+002, -5.032087900E+000] )
),

```

```

transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 3.97,
    well_depth = 436.00,
    rot_relax = 2.00),
note = "T04/83"
)

species(name = "C2O",
atoms = " C:2 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.368851000E+000,
8.241803000E-003,
-8.765145000E-006, 5.569262000E-009, -
1.540009000E-012,
3.317081000E+004, 6.713314000E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 4.849809000E+000,
2.947585000E-003,
-1.090729000E-006, 1.792562000E-010, -
1.115758000E-014,
3.282055000E+004, -6.453226000E-001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 3.83,
    well_depth = 232.40,
    rot_relax = 1.00),
note = "121286"
)

species(name = "C3H2",
atoms = " C:3 H:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.691077000E+000,
1.480366000E-002,
-3.250551000E-006, -8.644363000E-009,
5.284878000E-012,
5.219072000E+004, 8.757391000E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 6.530853000E+000,
5.870316000E-003,
-1.720777000E-006, 2.127498000E-010, -
8.291910000E-015,
5.115214000E+004, -1.122728000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.10,
    well_depth = 209.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "121686"
)

```

```

-3.804870000E-005, 2.745838000E-008, -
8.690044000E-012,
2.162048000E+004, 2.029393000E+001 ],
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 5.729144000E+000,
1.236804000E-002,
-4.805627000E-006, 8.601364000E-010, -
5.812802000E-014,
2.012984000E+004, -9.448668000E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 4.76,
    well_depth = 252.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "40687"
)

species(name = "C4H",
atoms = "C:4 H:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.318629500E+000,
3.858295600E-002,
-7.138562300E-005, 6.535635900E-008, -
2.261766600E-011,
9.545610600E+004, 1.556758300E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.769759300E+000,
4.982997600E-003,
-1.762854600E-006, 2.814428400E-010, -
1.668986900E-014,
9.434590000E+004, -1.416527400E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "P 1/93"
)

species(name = "C4H2",
atoms = "C:4 H:2 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-3.920103000E-001,
5.193756500E-002,
-9.1737374000E-005, 8.047198600E-008, -
2.689821800E-011,
5.484526600E+004, 2.095779400E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 8.663770800E+000,
6.724718900E-003,
-2.3593339700E-006, 3.750638000E-010, -
2.223094000E-014,

```

```

species(name = "C3H3",
atoms = "C:3 H:3 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.754200000E+000,
1.108028000E-002,
2.793323000E-007, -5.479212000E-009,
1.949629000E-012,
3.98883000E+004, 5.854549000E-001] ),
NASA( [ 1000.00, 4000.00], [ 8.831047000E+000,
4.357195000E-003,
-4.109067000E-007, -2.368723000E-010,
4.376520000E-014,
3.847420000E+004, -2.177919000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.76,
    well_depth = 252.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "82489"
)

species(name = "pC3H4",
atoms = "C:3 H:4 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 6.271447000E-001,
3.116179000E-002,
-3.747664000E-005, 2.964118000E-008, -
9.987382000E-012,
2.083493000E+004, 1.346880000E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 5.511034000E+000,
1.246956000E-002,
-4.814165000E-006, 8.573769000E-010, -
5.771561000E-014,
1.961967000E+004, -1.079475000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 4.76,
    well_depth = 252.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "40687"
)

species(name = "aC3H4",
atoms = "C:3 H:4 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-2.131969000E-001,
3.358714000E-002,

```

```

    ),
    5.325227500E+004, -2.109350300E+001] )
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
    note = "P 1/93"
)

species(name = "H2C4O",
    atoms = " H:2 C:4 O:1 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.810971000E+000,
1.313999000E-002,
9.865073000E-007, -6.120720000E-009,
1.640003000E-012,
2.545803000E+004, 2.113424000E+000] ),
        NASA( [ 1000.00, 4000.00], [ 1.026888000E+001,
4.896164000E-003,
-4.885081000E-007, -2.708566000E-010,
5.107013000E-014,
2.346903000E+004, -2.815985000E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.18,
        well_depth = 357.00,
        rot_relax = 1.00),
    note = "120189"
)

species(name = "n-C4H3",
    atoms = " C:4 H:3 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [-3.168411300E-001,
4.691210000E-002,
-6.809381000E-005, 5.317992100E-008, -
1.652300500E-011,
6.247619900E+004, 2.462255900E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 5.432827900E+000,
1.686098100E-002,
-9.431310900E-006, 2.570389500E-009, -
2.745630900E-013,
6.160068000E+004, -1.567398100E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.18,
        well_depth = 357.00,
        rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "i-C4H3",
    atoms = " C:4 H:3 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.083041200E+000,
4.083427400E-002,
-6.215968500E-005, 5.167935800E-008, -
1.702918400E-011,
5.800512900E+004, 1.361746200E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 9.097816500E+000,
9.220711900E-003,
-3.387844100E-006, 4.916049800E-010, -
1.452978000E-014,
5.660057400E+004, -1.980259700E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.18,
        well_depth = 357.00,
        rot_relax = 1.00),
    note = "AB1/93"
)

species(name = "C4H4",
    atoms = " C:4 H:4 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.915247900E+000,
5.275087800E-002,
-7.165594400E-005, 5.507242300E-008, -
1.728622800E-011,
3.297850400E+004, 3.141998300E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 6.650709200E+000,
1.612943400E-002,
-7.193887500E-006, 1.498178700E-009, -
1.186411000E-013,
3.119599200E+004, -9.795211800E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.18,
        well_depth = 357.00,
        rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "n-C4H5",
    atoms = " C:4 H:5 ",
    thermo = (

```

```

NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.630532100E-001,
3.983013700E-002,
-3.400012800E-005, 1.514723300E-008, -
2.46682500E-012,
4.142976600E+004, 2.353616300E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 9.850197800E+000,
1.077900800E-002,
-1.367212500E-006, -7.720053500E-010,
1.836631400E-013,
3.884030100E+004, -2.600184600E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "H6W/94"
)

species(name = "C4H6I2",
atoms = " C:4 H:6 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.023467000E+000,
3.495919000E-002,
-2.200905000E-005, 6.942272000E-009, -
7.879187000E-013,
1.811799000E+004, 1.975066000E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.781557000E+001,
-4.257502000E-003,
1.051185000E-005, -4.473844000E-009,
5.848138000E-013,
1.267342000E+004, -6.982662000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "A 8/83"
)

species(name = "C5H2",
atoms = " C:5 H:2 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.062322000E+000,
2.709998000E-002,
-1.009170000E-005, -1.272745000E-008,
9.167219000E-012,
8.114969000E+004, 7.071078000E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.132917000E+001,
7.424057000E-003,
-2.628189000E-006, 4.082541000E-010, -
2.301333000E-014,
7.878706000E+004, -3.617117000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,

```

```

thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.593262400E+000,
8.053014500E-002,
-1.480064900E-004, 1.330003100E-007, -
4.5323231300E-011,
8.327322700E+004, 2.798087300E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.322628100E+001,
7.390430200E-003,
-2.271538100E-006, 2.587521700E-010, -
5.535674100E-015,
8.056525800E+004, -4.120117600E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "linear",
  diam = 5.18,
  well_depth = 357.00,
  rot_relax = 1.00),
  note = "P 1/93"
)

species(name = "C6H3",
  atoms = " C:6 H:3 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.179061900E+000,
5.554736000E-002,
-7.307616800E-005, 5.207673600E-008, -
1.504696400E-011,
8.564731200E+004, 1.917919900E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 5.818834300E+000,
2.7933340800E-002,
-1.782542700E-005, 5.370253600E-009, -
6.170762700E-013,
8.518825000E+004, -9.214782700E-001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "H6W/94"
)

species(name = "l-C6H4",
  atoms = " C:6 H:4 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.959022500E-001,
5.805331800E-002,
-6.776675600E-005, 4.337676200E-008, -
1.141886400E-011,
6.000137100E+004, 2.231897000E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.237005500E+001,
5.217769900E-003,
-1.688500900E-006, 2.580714900E-010, -
1.547285100E-014,
1.215873900E+005, -3.495279700E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P 1/93"
)

species(name = "C6H2",
  atoms = " C:6 H:2 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.328720000E+000,
2.352480000E-002,
-5.856723000E-006, -1.215449000E-008,
7.726478000E-012,
6.588531000E+004, 4.173259000E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.078762000E+001,
9.539619000E-003,
-3.206745000E-006, 4.733323000E-010, -
2.512135000E-014,
6.392904000E+004, -3.005444000E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "20387"
)

species(name = "C6H",
  atoms = " C:6 H:1 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-2.563029900E-001,
6.379382700E-002,
-1.144011800E-004, 1.013674400E-007, -
3.436185500E-011,
1.240885500E+005, 2.493075000E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.237005500E+001,
5.217769900E-003,
-1.688500900E-006, 2.580714900E-010, -
1.547285100E-014,
1.215873900E+005, -3.495279700E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "20587"
)

species(name = "C5H3",
  atoms = " C:5 H:3 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.328720000E+000,
2.352480000E-002,
-5.856723000E-006, -1.215449000E-008,
7.726478000E-012,
6.588531000E+004, 4.173259000E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.078762000E+001,
9.539619000E-003,
-3.206745000E-006, 4.733323000E-010, -
2.512135000E-014,
6.392904000E+004, -3.005444000E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "20587"
)

well_depth = 357.00,
rot_relax = 1.00),
  note = "20587"
)

thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.593262400E+000,
8.053014500E-002,
-1.480064900E-004, 1.330003100E-007, -
4.5323231300E-011,
8.327322700E+004, 2.798087300E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.322628100E+001,
7.390430200E-003,
-2.271538100E-006, 2.587521700E-010, -
5.535674100E-015,
8.056525800E+004, -4.120117600E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "linear",
  diam = 5.18,
  well_depth = 357.00,
  rot_relax = 1.00),
  note = "P 1/93"
)

species(name = "C6H3",
  atoms = " C:6 H:3 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.179061900E+000,
5.554736000E-002,
-7.307616800E-005, 5.207673600E-008, -
1.504696400E-011,
8.564731200E+004, 1.917919900E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 5.818834300E+000,
2.7933340800E-002,
-1.782542700E-005, 5.370253600E-009, -
6.170762700E-013,
8.518825000E+004, -9.214782700E-001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "H6W/94"
)

species(name = "l-C6H4",
  atoms = " C:6 H:4 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.959022500E-001,
5.805331800E-002,
-6.776675600E-005, 4.337676200E-008, -
1.141886400E-011,
6.000137100E+004, 2.231897000E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.237005500E+001,
5.217769900E-003,
-1.688500900E-006, 2.580714900E-010, -
1.547285100E-014,
1.215873900E+005, -3.495279700E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P 1/93"
)

species(name = "C6H2",
  atoms = " C:6 H:2 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.328720000E+000,
2.352480000E-002,
-5.856723000E-006, -1.215449000E-008,
7.726478000E-012,
6.588531000E+004, 4.173259000E+000] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.078762000E+001,
9.539619000E-003,
-3.206745000E-006, 4.733323000E-010, -
2.512135000E-014,
6.392904000E+004, -3.005444000E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "20387"
)

species(name = "C6H",
  atoms = " C:6 H:1 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-2.563029900E-001,
6.379382700E-002,
-1.144011800E-004, 1.013674400E-007, -
3.4361
```



```

NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.271518200E+001,
1.383966200E-002,
-4.376544000E-006, 3.154163600E-010,
4.661902600E-014,
5.7031114800E+004, -3.946460000E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.35,
    well_depth = 412.30,
    rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "c-C6H4",
atoms = " C:6 H:4 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-3.099126800E+000,
5.403056400E-002,
-4.083900400E-005, 1.073883700E-008,
9.807849000E-013,
5.220571100E+004, 3.741520700E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.384920900E+001,
7.880792000E-003,
1.824383600E-006, -2.116916600E-009,
3.745997700E-013,
4.744634000E+004, -5.040495300E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.29,
    well_depth = 464.80,
    polar = 10.32),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "n-C6H5",
atoms = " C:6 H:5 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-6.113576900E-001,
6.508261000E-002,
-7.826239700E-005, 5.303082800E-008, -
1.494668300E-011,
6.880537500E+004, 2.763546800E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.607006800E+001,
8.189953900E-003,
1.732516500E-006, -2.062418500E-009,
3.629234500E-013,
6.461686700E+004, -5.616374200E+001] )
),
transport = gas_transport(

```

```

    geom = "nonlinear",
    diam = 5.35,
    well_depth = 412.30,
    rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "i-C6H5",
atoms = " C:6 H:5 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-7.858543400E-001,
6.022182500E-002,
-6.289026400E-005, 3.631073000E-008, -
8.700025900E-012,
6.494227000E+004, 2.865890500E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 2.250166300E+001,
-8.100997700E-003,
1.595569500E-005, -7.231037100E-009,
1.031042400E-012,
5.847341000E+004, -9.122477700E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.35,
    well_depth = 412.30,
    rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "l-C6H6",
atoms = " C:6 H:6 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.017062200E+000,
6.179482100E-002,
-5.946106100E-005, 3.187349100E-008, -
7.171769300E-012,
3.920270700E+004, 2.946037300E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.758444200E+001,
6.448660000E-003,
4.893398000E-006, -3.469622100E-009,
5.615074900E-013,
3.411198800E+004, -6.601783800E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.35,
    well_depth = 412.30,
    rot_relax = 1.00),
    note = "H6W/94"
)

```

```

species(name = "n-C6H7",
atoms = " C:6 H:7 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.324803200E-001,
5.710336600E-002,
-4.371264400E-005, 1.553860300E-008, -
1.297635600E-012,
4.773051200E+004, 2.533908100E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 2.257746900E+001,
-3.073751700E-003,
1.422523400E-005, -6.988084800E-009,
1.023287400E-012,
4.122898000E+004, -9.156861900E+001] )
),
transport = gas_transport(
geom = "nonlinear",
diam = 5.35,
well_depth = 412.30,
rot_relax = 1.00),
note = "H6W/94"
)

species(name = "i-C6H7",
atoms = " C:6 H:7 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.709909400E+000,
6.248603400E-002,
-5.429070700E-005, 2.695968200E-008, -
5.899909000E-012,
4.408662100E+004, 3.334477200E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 2.048150600E+001,
7.943969700E-004,
1.145076100E-005, -6.099117700E-009,
9.175672400E-013,
3.772842600E+004, -8.181207300E+001] )
),
transport = gas_transport(
geom = "nonlinear",
diam = 5.35,
well_depth = 412.30,
rot_relax = 1.00),
note = "H6W/94"
)

species(name = "c-C6H7",
atoms = " C:6 H:7 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [-3.032849300E+000,
5.080451800E-002,
-6.915029200E-006, -2.971597400E-008,
1.629635300E-011,
2.389538300E+004, 3.890918000E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.999684100E+001,
1.118954300E-003,
1.164975600E-005, -6.277947100E-009,
9.493950800E-013,
1.673005900E+004, -8.374693300E+001] )
),
transport = gas_transport(
geom = "nonlinear",
diam = 5.29,
well_depth = 464.80,
polar = 10.32),
note = "H6W/94"
)

species(name = "C6H8",
atoms = " C:6 H:8 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.585043900E+000,
4.021514200E-002,
7.843954300E-006, -3.876132500E-008,
1.854520700E-011,
1.794961300E+004, 1.911262500E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 2.848197900E+001,
-1.570294800E-002,
2.677169700E-005, -1.178010900E-008,
1.657342700E-012,
9.334644500E+003, -1.250022600E+002] )
),
transport = gas_transport(
geom = "nonlinear",
diam = 5.35,
well_depth = 412.30,
rot_relax = 1.00),
note = "H6W/94"
)

species(name = "Al",
atoms = " C:6 H:6 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [-4.899868000E+000,
5.980693200E-002,
-3.671008700E-005, 3.274039900E-009,
3.760088600E-012,
9.182457000E+003, 4.409564200E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.724699400E+001,
3.842016400E-003,
8.277623200E-006, -4.896112000E-009,
7.606454500E-013,
2.664605500E+003, -7.194517500E+001] )
),

```

```

transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.29,
    well_depth = 464.80,
    polar = 10.32),
    note = "H6W/94"
)

species(name = "Al-",
    atoms = " C:6 H:5 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [-4.907614700E+000,
5.979077100E-002,
-4.563982700E-005, 1.496499300E-008, -
9.176782600E-013,
3.873341000E+004, 4.656778000E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.449343900E+001,
7.571268800E-003,
3.789454200E-006, -3.076950000E-009,
5.134782000E-013,
3.318997700E+004, -5.428894000E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.29,
        well_depth = 464.80,
        polar = 10.32),
        note = "H6W/94"
    )

species(name = "C6H5O",
    atoms = " C:6 H:5 O:1 ",
    thermo = (
        NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.695653900E+000,
5.227129900E-002,
-7.202405000E-006, -3.585960300E-008,
2.044907300E-011,
-1.328412100E+004, 3.254216000E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.491207300E+001,
1.837813500E-002,
-6.198312800E-006, 9.198322100E-010, -
4.920956500E-014,
-1.837519900E+004, -5.592410300E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 5.29,
        well_depth = 464.80,
        polar = 10.32),
        note = "L 4/84"
    )

species(name = "C5H6",
    atoms = " C:5 H:6 ",
    thermo = (
        NASA( [ 298.15, 1000.00], [-2.897895800E+000,
4.348477700E-002,
-3.351100500E-006, -3.110375600E-008,
1.691244400E-011,
1.508474200E+004, 3.689476000E+001] ),
        NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.062432000E+001,
1.773544800E-002,
-6.233044600E-006, 9.730831700E-010, -
5.550013000E-014,
1.077218800E+004, -3.577342200E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
        geom = "linear",
        diam = 5.18,
        well_depth = 357.00,
        rot_relax = 1.00),
        note = "C-P10/85"
    )

species(name = "C5H5",
    atoms = " C:5 H:5 ",
    thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [-9.590371800E-001,
3.139685900E-002,

```

```

3.330185600E-011,
2.672379400E-005, -6.894187200E-008,
3.072912000E+004, 2.907281600E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 1.084406600E+001,
1.539283700E-002,
-5.563042100E-006, 9.018937100E-010, -
5.415653100E-014,
2.690056600E+004, -3.525494800E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "L 7/89"
)

species(name = "C5H5O",
atoms = " C:5 O:1 H:5 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.304283500E-001,
3.232269100E-002,
2.890044300E-005, -7.067997700E-008,
3.340689100E-011,
8.075308200E+003, 2.533097400E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 1.260642200E+001,
1.674726000E-002,
-6.109857400E-006, 9.967655700E-010, -
6.011320100E-014,
3.931345500E+003, -4.260427700E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.29,
    well_depth = 464.80,
    polar = 10.32),
note = "L 7/89"
)

species(name = "C5H4O",
atoms = " C:4 H:10 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [-1.282223600E+000,
4.904116000E-002,
-1.368899700E-005, -2.913385800E-008,
1.900696400E-011,
8.008709800E+003, 3.079835800E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 1.336791200E+001,
1.520578500E-002,
-5.459225800E-006, 8.813486600E-010, -
5.277445400E-014,
3.841150600E+003, -4.592083900E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.29,
    well_depth = 464.80,
    polar = 10.32),
note = "L 8/89"
)

species(name = "C5H4O",
atoms = " C:5 H:4 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [-2.391535500E+000,
4.736368000E-002,
-3.072817100E-005, 7.803155200E-009, -
2.514572900E-013,
4.374015200E+003, 3.459433700E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 4.792724200E+000,
2.922168000E-002,
-1.599748600E-005, 4.206904900E-009, -
4.281517900E-013,
2.284928600E+003, -3.013189300E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.29,
    well_depth = 464.80,
    polar = 10.32),
note = "P 1/93"
)

species(name = "C4H10",
atoms = " C:4 H:10 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.568541900E+000,
3.465227800E-002,
6.816812900E-006, -2.799509700E-008,
1.230774200E-011,
-1.712997700E+004, 1.790804500E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.052677400E+001,
2.359073800E-002,
-7.852248000E-006, 1.144840800E-009, -
5.982770300E-014,
-2.047922300E+004, -3.219857900E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),

```

```

note = "P11/94"
)

species(name = "iC4H10",
  atoms = " C:4 H:10 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 5.410948900E-001,
      3.786030100E-002,
      5.545980400E-006, -3.050011000E-008,
      1.403335700E-011,
      -1.797764400E+004, 2.115093500E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.084616900E+001,
      2.333838900E-002,
      -7.783396200E-006, 1.139380700E-009, -
      5.991828900E-014,
      -2.166985400E+004, -3.587057300E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P11/94"
)

species(name = "pC4H9",
  atoms = " C:4 H:9 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.212850600E+000,
      3.280815000E-002,
      3.544509100E-006, -2.458639700E-008,
      1.151057000E-011,
      7.140671500E+003, 1.714811500E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 9.013175900E+000,
      2.399250100E-002,
      -8.948879400E-006, 1.531102400E-009, -
      9.821668000E-014,
      4.705016300E+003, -2.056816000E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P11/94"
)

species(name = "sC4H9",
  atoms = " C:4 H:9 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 6.942842300E-001,
      3.311334600E-002,
      6.294257700E-006, -2.702527400E-008,
      1.198931500E-011,
      6.417565400E+003, 2.627978900E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 9.426383900E+000,
      2.191899800E-002,
      -7.286837500E-006, 1.063033400E-009, -
      5.564946400E-014,
      3.196587400E+003, -2.240605100E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P11/94"
)

species(name = "tC4H9",
  atoms = " C:4 H:9 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 9.616755300E-001,
      2.573585600E-002,
      1.560903300E-005, -2.665651900E-008,
      8.941801000E-012,
      4.656441200E+003, 2.480536600E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.660726100E+000,
      2.387941400E-002,
      -8.089035300E-006, 1.205752100E-009, -
      6.500981400E-014,
      1.620762300E+003, -1.480028100E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
  note = "P11/94"
)

species(name = "iC4H9",
  atoms = " C:4 H:9 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [-5.279845200E-001,
      5.016462900E-002,
      -3.767930200E-005, 1.750593800E-008, -
      3.954977400E-012,
      6.443098400E+003, 2.811479500E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 3.694349100E+000,
      3.604352600E-002,

```

```

-1.840655500E-005, 4.635613700E-009, -
4.586296800E-013,
5.375379200E+003, 6.848693300E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

species(name = "C4H81",
atoms = " C:4 H:8 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.181138000E+000,
3.085338000E-002,
5.086524700E-006, -2.465488800E-008,
1.111019300E-011,
-1.790400400E+003, 2.106246900E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.053584100E+000,
3.435050700E-002,
-1.588319700E-005, 3.308966200E-009, -
2.536104500E-013,
-2.139723100E+003, 1.554320100E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "T 6/83"
)

species(name = "C4H82",
atoms = " C:4 H:8 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.259425200E+000,
2.780842400E-002,
8.70133200E-006, -2.440220500E-008,
9.89771000E-012,
-2.964774200E+003, 2.050112900E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 8.279767600E-001,
3.586453900E-002,
-1.663449800E-005, 3.473275900E-009, -
2.665739800E-013,
-3.052103300E+003, 2.134254500E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,

```

```

    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "T 6/83"
)

species(name = "iC4H8",
atoms = " H:8 C:4 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.647140500E+000,
2.590295700E-002,
8.198535400E-006, -2.219325900E-008,
8.895858000E-012,
-4.037306900E+003, 1.267638800E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 4.460947000E+000,
2.961148700E-002,
-1.307712900E-005, 2.657193400E-009, -
2.013471300E-013,
-5.006675800E+003, 1.067154900E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "T 6/83"
)

species(name = "C4H7",
atoms = " C:4 H:7 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.869825400E-001,
3.696449500E-002,
-8.627744100E-006, -1.505182100E-008,
8.989126300E-012,
2.055130100E+004, 2.448446700E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.196339200E+001,
1.142530500E-002,
7.894890900E-007, -1.985887200E-009,
3.687364500E-013,
1.696297700E+004, -3.754290800E+001] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "AM1/94"
)

species(name = "iC4H7",
atoms = " C:4 H:7 ",

```

```

thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.451266000E+000,
2.468603900E-002,
5.235951400E-006, -1.613082600E-008,
5.388168700E-012,
1.2783336100E+004, 1.108015000E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.449195600E+000,
2.263050400E-002,
-8.809501400E-006, 1.433647800E-009, -
7.324726900E-014,
1.119618200E+004, -1.194777900E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 5.18,
  well_depth = 357.00,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

species(name = "C3H8",
atoms = " C:3 H:8 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 9.285109300E-001,
2.646056600E-002,
6.033244600E-006, -2.191495300E-008,
9.496154400E-012,
-1.405790700E+004, 1.922553800E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.524415200E+000,
1.889828200E-002,
-6.292104100E-006, 9.216145700E-010, -
4.868447800E-014,
-1.656439400E+004, -1.783837500E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

species(name = "nC3H7",
atoms = " C:3 H:7 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.049117300E+000,
2.600897300E-002,
2.354251600E-006, -1.959513200E-008,
9.372020700E-012,
1.031234600E+004, 2.113603400E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

species(name = "iC3H7",
atoms = " C:3 H:7 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.444919900E+000,
2.099911200E-002,
7.703622200E-006, -1.847625300E-008,
7.128296200E-012,
9.422372400E+003, 2.011631700E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 6.519274100E+000,
1.722010400E-002,
-5.736421700E-006, 8.413073200E-010, -
4.456591300E-014,
7.322719300E+003, -9.083021500E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

species(name = "C3H6",
atoms = " C:3 H:6 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.493307000E+000,
2.092518000E-002,
4.486794000E-006, -1.668912000E-008,
7.158146000E-012,
1.074826000E+003, 1.614534000E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 6.732257000E+000,
1.490834000E-002,
-4.949899000E-006, 7.212022000E-010, -
3.766204000E-014,
-9.235703000E+002, -1.331335000E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.709747900E+000,
1.603148500E-002,
-5.272023800E-006, 7.588835200E-010, -
3.886271900E-014,
7.976223600E+003, -1.551529700E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),
note = "P11/94"
)

```

```

    geom = "nonlinear",
    diam = 4.98,
    well_depth = 266.80,
    rot_relax = 1.00),

    note = "l20186"
)

species(name = "aC3H5",
  atoms = " C:3 H:5 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.276486000E+000,
1.985564000E-002,
1.123842000E-006, -1.014576000E-008,
3.441342000E-012,
1.789497000E+004, 1.372515000E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 4000.00], [ 9.651539000E+000,
8.075596000E-003,
-7.965424000E-007, -4.650696000E-010,
8.603280000E-014,
1.530096000E+004, -2.686774000E+001] )
  ),
  transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.98,
    well_depth = 266.80,
    rot_relax = 1.00),

    note = "82489"
)

transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.98,
  well_depth = 266.80,
  rot_relax = 1.00),

  species(name = "sC3H5",
    atoms = " C:3 H:5 ",
    thermo = (
      NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.385811000E+000,
1.404534000E-002,
3.204127000E-006, -3.824120000E-009, -
9.053742000E-013,
2.909066000E+004, 1.126649000E+001] ),
      NASA( [ 1000.00, 4000.00], [ 9.101018000E+000,
7.964168000E-003,
-7.884945000E-007, -4.562036000E-010,
8.529212000E-014,
2.670680000E+004, -2.150559000E+001] )
    ),
    transport = gas_transport(
      geom = "nonlinear",
      diam = 4.98,
      well_depth = 266.80,
      rot_relax = 1.00),

      note = "82489"
    )

    geom = "nonlinear",
    atoms = " C:2 H:4 O:1 ",
    thermo = (
      NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.729459500E+000,
-3.193285800E-003,
4.753492100E-005, -5.745861100E-008,
2.193111200E-011,
-2.157287800E+004, 4.103015900E+000] ),
      NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 5.404110800E+000,
1.172305900E-002,
-4.226313700E-006, 6.837245100E-010, -
4.098486300E-014,
-2.259312200E+004, -3.480791700E+000] )
    ),
    transport = gas_transport(
      geom = "nonlinear",
      diam = 3.97,
      well_depth = 436.00,
      rot_relax = 2.00),

      note = "L 8/88"
    )

    species(name = "CH3CO",
      atoms = " C:2 H:3 O:1 ",
      thermo = (
        NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 4.163425700E+000,
-2.326161000E-004,
3.426782000E-005, -4.410522700E-008,
1.727561200E-011,
-2.657452900E+003, 7.346828000E+000] ),
        NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 5.944773100E+000,
7.866720500E-003,
-2.886588200E-006, 4.727087500E-010, -
2.859986100E-014,
-3.787307500E+003, -5.013675100E+000] )
      ),
      transport = gas_transport(
        geom = "nonlinear",
        diam = 3.97,
        well_depth = 436.00,
        rot_relax = 2.00),

        note = "T 9/92"
      )

      species(name = "CH3COCH3",
        atoms = " C:3 H:6 O:1 ",
        thermo = (
          NASA( [ 273.15, 1000.00], [ 7.604459600E+000,
-8.640356400E-003,
7.393009700E-005, -7.968739800E-008,
2.800492700E-011,

```



```

-2.548978900E+004, -6.764369100E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 3.313798200E+000,
2.661960600E-002,
-1.047559600E-005, 1.881533400E-009, -
1.276131000E-013,
-2.545960300E+004, 9.660844700E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "T 9/92"
)

species(name = "C2H3CHO",
atoms = " C:3 H:4 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 298.15, 1000.00], [ 1.152958400E+000,
2.804021400E-002,
-1.507215300E-005, 1.590584200E-009,
8.493037100E-013,
-1.041769400E+004, 2.145327900E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 4.835318000E+000,
1.977260100E-002,
-1.042662800E-005, 2.652580300E-009, -
2.627820700E-013,
-1.155783700E+004, 1.885314400E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 5.18,
    well_depth = 357.00,
    rot_relax = 1.00),
note = "T 6/92"
)

species(name = "FEC10H10",
atoms = " C:10 H:10 Fe:1 ",
thermo = (
NASA( [ 400.00, 1000.00], [-7.277667000E+000,
9.104178100E-002,
-1.264082900E-005, -6.093748800E-008,
3.533766000E-011,
2.844230700E+004, 5.544715100E+001] ),
NASA( [ 1000.00, 1500.00], [ 1.501029200E+001,
3.174141800E-002,
5.470838000E-006, -8.411611900E-009,
1.712511400E-012,
2.336086900E+004, -5.737041100E+001] )
),

```

```

transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 6.90,
    well_depth = 770.00),
note = "0"
)

species(name = "FE",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.539698700E+000,
4.388617500E-003,
-1.131492100E-005, 1.038465600E-008, -
3.291495000E-012,
4.908892900E+004, 6.336604300E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 3.569338300E+000,
-1.641498300E-003,
9.632473300E-007, -1.998913700E-010,
1.536059600E-014,
4.896639000E+004, 1.816606500E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "atom",
    diam = 4.30,
    well_depth = 3000.00),
note = "GURVICH"
)

species(name = "FEO",
atoms = " Fe:1 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.062966200E+000,
2.776535400E-003,
-5.989690100E-006, 5.659394400E-009, -
1.882802500E-012,
3.012270800E+004, 4.584442800E+000] ),
NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 4.521481200E+000,
-4.902736600E-005,
1.675033400E-007, -1.236416700E-011, -
1.189551600E-015,
3.006619400E+004, 2.584282500E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 4.30,
    well_depth = 3000.00),
note = "GUP"
)

species(name = "FEOH",
atoms = " Fe:1 O:1 H:1 ",

```

```

thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.883709500E+000,
7.781982800E-003,
-1.380387000E-005, 1.056619100E-008, -
2.686574900E-012,
1.100891600E+004, 5.642067800E-001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 5.455942400E+000,
1.400156900E-003,
-6.2651118600E-008, -5.970106600E-011,
7.690911200E-015,
1.116481000E+004, -1.009024100E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.40,
  well_depth = 400.00),
  note = "GUR"
)

species(name = "FeO2H2",
atoms = " Fe:1 O:2 H:2 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 5.382428900E+000,
2.758169100E-002,
-4.979884100E-005, 4.076452900E-008, -
1.222031300E-011,
-3.901154500E+004, -2.508630400E+000] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 1.028498300E+001,
1.402050900E-003,
7.802336800E-008, -6.049300300E-011,
4.931472700E-015,
-3.968869300E+004, -2.458103400E+001] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.40,
  well_depth = 600.00),
  note = "GUR"
)

species(name = "FeO2",
atoms = " Fe:1 O:2 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.705574400E+000,
1.798301800E-002,
-2.793129400E-005, 2.160866300E-008, -
6.664899600E-012,
8.472394000E+003, 1.802522300E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 6.552135000E+000,
-1.100258000E-004,

```

```

3.9533371900E-007, -1.517091200E-010,
1.532513300E-014,
7.334193200E+003, -5.940501600E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.40,
  well_depth = 400.00),
  note = "GUR"
)

species(name = "FEH",
atoms = " Fe:1 H:1 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.701081500E+000,
-2.063275600E-003,
6.219240800E-006, -5.229421700E-009,
1.473631300E-012,
6.034254200E+004, 6.372520400E+000] ),
  NASA( [ 1000.00, 2000.00], [ 3.689705600E+000,
5.703100800E-005,
5.631804100E-007, -2.327172900E-010,
2.405646100E-014,
6.021985600E+004, 5.855651400E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "atom",
  diam = 4.30,
  well_depth = 3000.00),
  note = "GMELIN"
)

species(name = "FeOOH",
atoms = " Fe:1 O:2 H:1 ",
thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.482923900E+000,
2.038465800E-002,
-2.877716400E-005, 2.016144000E-008, -
5.551752300E-012,
-1.153400800E+004, 1.445394400E+001] ),
  NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.070788500E+000,
2.243451500E-003,
-7.123048800E-007, 1.038833300E-010, -
5.712812200E-015,
-1.250104200E+004, -7.829782400E+000] )
),
transport = gas_transport(
  geom = "nonlinear",
  diam = 4.40,
  well_depth = 500.00),
  note = "GUR/KE"
)

```

```
-7.453750000E+002, 4.366000000E+000 ] )  
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.500000000E+000,  
0.000000000E+000,  
0.000000000E+000, 0.000000000E+000,  
-7.453750000E+002, 4.366000000E+000 ] )  
,  
transport = gas_transport(  
    geom = "nonlinear",  
    diam = 6.00,  
    well_depth = 530.00),  
note = "I20186"  
)  
  
species(name = "FEC4O4",  
atoms = " Fe:1 C:4 O:4 ",  
thermo = (  
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.500000000E+000,  
0.000000000E+000,  
0.000000000E+000, 0.000000000E+000,  
-7.453750000E+002, 4.366000000E+000 ] ),  
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.500000000E+000,  
0.000000000E+000,  
0.000000000E+000, 0.000000000E+000,  
-7.453750000E+002, 4.366000000E+000 ] ),  
transport = gas_transport(  
    geom = "nonlinear",  
    diam = 6.00,  
    well_depth = 530.00),  
note = "I20186"  
)  
  
species(name = "FEC5O5",  
atoms = " Fe:1 C:5 O:5 ",  
thermo = (  
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 6.606546000E+000,  
7.504212900E-002,  
-1.220127500E-004, 1.005537800E-007, -  
3.226097300E-011,  
-9.195143800E+004, -2.589169200E+000 ] ),  
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.116402100E+001,  
1.033310300E-002,  
-4.331093600E-006, 8.204749700E-010, -  
5.777387400E-014,  
-9.488893400E+004, -7.208681500E+001 ] )  
,  
transport = gas_transport(  
    geom = "nonlinear",
```

```

    diam = 6.00,
    well_depth = 530.00),
    note = "J 3/78"
)

#-----
# Reaction data
#-----

# Reaction 1
# Rearranged GRI-12 reaction order
# Reactions of H2/O2
reaction( "H + O2 <=> O + OH", [8.30000E+013, 0,
14413])

# Reaction 2
reaction( "O + H2 <=> H + OH", [5.00000E+004, 2.67,
6290])

# Reaction 3
reaction( "OH + H2 <=> H + H2O", [2.16000E+008, 1.51,
3430])

# Reaction 4
reaction( "OH + OH <=> O + H2O", [3.57000E+004, 2.4,
-2110])

# Reaction 5
three_body_reaction( "H + H + M <=> H2 + M",
[1.00000E+018, -1, 0],
efficiencies = " AR:0.63 C2H6:3 CH4:2 CO2:0
H2:0 H2O:0 ")

# Reaction 6
reaction( "H + H + H2 <=> H2 + H2", [9.00000E+016, -
0.6, 0])

# Reaction 7
reaction( "H + H + H2O <=> H2 + H2O", [6.00000E+019, -
-1.25, 0])

# Reaction 8
reaction( "H + H + CO2 <=> H2 + CO2", [5.50000E+020,
-2, 0])

# Reaction 9

```

```

three_body_reaction( "H + OH + M <=> H2O + M",
[2.20000E+022, -2, 0],
efficiencies = " AR:0.38 C2H6:3 CH4:2
H2:0.73 H2O:3.65 ")

# Reaction 10
three_body_reaction( "O + H + M <=> OH + M",
[5.00000E+017, -1, 0],
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 11
three_body_reaction( "O + O + M <=> O2 + M",
[1.20000E+017, -1, 0],
efficiencies = " AR:0.83 C2H6:3 CH4:2
CO:1.75 CO2:3.6 H2:2.4 H2O:15.4 ")

# Reaction 12
three_body_reaction( "H + O2 + M <=> HO2 + M",
[2.80000E+018, -0.86, 0],
efficiencies = " AR:0 C2H6:1.5 CO:0.75
CO2:1.5 H2O:0 N2:0 O2:0 ")

# Reaction 13
reaction( "H + O2 + O2 <=> HO2 + O2", [3.00000E+020,
-1.72, 0])

# Reaction 14
# GRI-Mech 1.2a
reaction( "H + O2 + H2O <=> HO2 + H2O",
[1.65200E+019, -0.76, 0])

# Reaction 15
# New Stanford measurement
reaction( "H + O2 + N2 <=> HO2 + N2", [2.60000E+019,
-1.24, 0])

# Reaction 16
reaction( "H + O2 + AR <=> HO2 + AR", [7.00000E+017,
-0.8, 0])

# Reaction 17
falloff_reaction( "OH + OH (+ M) <=> H2O2 (+ M)",
kf = [7.40000E+013, -0.37, 0],
kf0 = [2.30000E+018, -0.9, -1700],
falloff = Tree(A = 0.7346, T3 = 94, T1 = 1756,
T2 = 5182),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 18

```

```

# Reactions of HO2
reaction( "HO2 + H <=> O + H2O", [3.97000E+012, 0,
671])

# Reaction 19
reaction( "HO2 + H <=> O2 + H2", [2.80000E+013, 0,
1068])

# Reaction 20
reaction( "HO2 + H <=> OH + OH", [1.34000E+014, 0,
635])

# Reaction 21
reaction( "HO2 + O <=> OH + O2", [2.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 22
# Multiplied by 1.5 to lowered C2H4 flame speeds +
GRI-Mech 1.2a
# HO2+OH = O2+H2O
0.000 -500.00 2.900E+13
reaction( "HO2 + OH <=> O2 + H2O", [4.64000E+013, 0,
-500])

# Reaction 23
reaction( "HO2 + HO2 <=> O2 + H2O2", [1.30000E+011,
0, -1630],
options = ["duplicate"])

# Reaction 24
reaction( "HO2 + HO2 <=> O2 + H2O2", [4.20000E+014,
0, 12000],
options = ["duplicate"])

# Reaction 25
# Reactions of H2O2
reaction( "H2O2 + H <=> HO2 + H2", [1.21000E+007, 2,
5200])

# Reaction 26
reaction( "H2O2 + H <=> OH + H2O", [1.00000E+013, 0,
3600])

# Reaction 27
reaction( "H2O2 + O <=> OH + HO2", [9.63000E+006, 2,
4000])

# Reaction 28
reaction( "H2O2 + OH <=> HO2 + H2O", [1.75000E+012,
0, 320],
options = ["duplicate"])

# Reaction 29
reaction( "H2O2 + OH <=> HO2 + H2O", [5.80000E+014,
0, 9560],
options = ["duplicate"])

# Reaction 30
# Reactions of CO/CO2
three_body_reaction( "CO + O + M <=> CO2 + M",
[6.02000E+014, 0, 3000],
efficiencies = " AR:0.5 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:3.5 H2:2 H2O:6 O2:6 ")

# Reaction 31
reaction( "CO + OH <=> CO2 + H", [4.76000E+007,
1.228, 70])

# Reaction 32
falloff_reaction( "CO + H2 (+ M) <=> CH2O (+ M)",
kf = [4.30000E+007, 1.5, 79600],
kf0 = [5.07000E+027, -3.42, 84350],
falloff = Troe(A = 0.932, T3 = 197, T1 = 1540,
T2 = 10300),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 33
reaction( "CO + O2 <=> CO2 + O", [2.50000E+012, 0,
47800])

# Reaction 34
reaction( "CO + HO2 <=> CO2 + OH", [1.50000E+014, 0,
23600])

# Reaction 35
# Reactions of C
reaction( "C + OH <=> CO + H", [5.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 36
reaction( "C + O2 <=> CO + O", [5.80000E+013, 0,
576])

# Reaction 37
# Reactions of CH
reaction( "CH + H <=> C + H2", [1.10000E+014, 0, 0])

# Reaction 38
reaction( "CH + O <=> CO + H", [5.70000E+013, 0, 0])

# Reaction 39

```

```

reaction( "CH + OH <=> HCO + H", [3.000000E+013, 0,
0])

# Reaction 40
reaction( "CH + H2 <=> CH2 + H", [1.107000E+008, 1.79,
1670])

# Reaction 41
reaction( "CH + H2O <=> CH2O + H", [5.710000E+012, 0,
-755])

# Reaction 42
reaction( "CH + O2 <=> HCO + O", [3.300000E+013, 0,
0])

# Reaction 43
falloff_reaction( "CH + CO (+ M) <=> HCCO (+ M)",
kf = [5.00000E+013, 0, 0],
kf0 = [2.69000E+028, -3.74, 1936],
falloff = Troe(A = 0.5757, T3 = 237, T1 =
1652, T2 = 5069),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 44
reaction( "CH + CO2 <=> HCO + CO", [3.40000E+012, 0,
690])

# Reaction 45
# Reactions of HCO
falloff_reaction( "HCO + H (+ M) <=> CH2O (+ M)",
kf = [1.09000E+012, 0.48, -260],
kf0 = [1.35000E+024, -2.57, 1425],
falloff = Troe(A = 0.7824, T3 = 271, T1 =
2755, T2 = 6570),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 46
reaction( "HCO + H <=> CO + H2", [7.34000E+013, 0,
0])

# Reaction 47
reaction( "HCO + O <=> CO + OH", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 48
reaction( "HCO + O <=> CO2 + H", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 49
reaction( "CH + OH <=> CO + H2O", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 50
# beta(H2O) = 18 -- GRI-Mech 1.2a
three_body_reaction( "HCO + M <=> CO + H + M",
[1.87000E+017, -1, 17000],
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:18 ")

# Reaction 51
reaction( "HCO + O2 <=> CO + HO2", [7.60000E+012, 0,
400])

# Reaction 52
# Reactions of CH2(triplet)
falloff_reaction( "CH2 + H (+ M) <=> CH3 (+ M)",
kf = [2.50000E+016, -0.8, 0],
kf0 = [3.20000E+027, -3.14, 1230],
falloff = Troe(A = 0.68, T3 = 78, T1 = 1995,
T2 = 5590),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 53
reaction( "CH2 + O <=> HCO + H", [8.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 54
reaction( "CH2 + OH <=> CH2O + H", [2.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 55
reaction( "CH2 + OH <=> CH + H2O", [1.13000E+007, 2,
3000])

# Reaction 56
reaction( "CH2 + H2 <=> H + CH3", [5.00000E+005, 2,
7230])

# Reaction 57
# Products changed, see Wang & Frenklach, C&F, 110:
173-221 (1997).
# ** unchanged **
reaction( "CH2 + O2 <=> HCO + OH", [1.32000E+013, 0,
1500])

# Reaction 58
reaction( "CH2 + HO2 <=> CH2O + OH", [2.00000E+013,
0, 0])

```

```

# Reaction 59
reaction( "CH2 + C <=> C2H + H", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 60
falloff_reaction( "CH2 + CO (+ M) <=> CH2CO (+ M)",
kf = [8.10000E+011, 0.5, 4510],
kf0 = [2.69000E+033, -5.11, 7095],
falloff = Troe(A = 0.5907, T3 = 275, T1 =
1226, T2 = 5185),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 61
reaction( "CH2 + CH <=> C2H2 + H", [4.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 62
reaction( "CH2 + CH2 <=> C2H2 + H2", [3.20000E+013,
0, 0])

# Reaction 63
# Reactions of CH2(singlet)
reaction( "CH2* + N2 <=> CH2 + N2", [1.50000E+013, 0,
600])

# Reaction 64
reaction( "CH2* + AR <=> CH2 + AR", [9.00000E+012, 0,
600])

# Reaction 65
reaction( "CH2* + H <=> CH + H2", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 66
reaction( "CH2* + O <=> CO + H2", [1.50000E+013, 0,
0])

# Reaction 67
reaction( "CH2* + O <=> HCO + H", [1.50000E+013, 0,
0])

# Reaction 68
reaction( "CH2* + OH <=> CH2O + H", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 69
reaction( "CH2* + H2 <=> CH3 + H", [7.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 70
reaction( "CH2* + O2 <=> H + OH + CO", [2.80000E+013,
0, 0])

# Reaction 71
reaction( "CH2* + O2 <=> CO + H2O", [1.20000E+013, 0,
0])

# Reaction 72
falloff_reaction( "CH2* + H2O (+ M) <=> CH3OH (+ M)",
kf = [2.00000E+013, 0, 0],
kf0 = [2.70000E+038, -6.3, 3100],
falloff = Troe(A = 0.1507, T3 = 134, T1 =
2383, T2 = 7265),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 73
reaction( "CH2* + H2O <=> CH2 + H2O", [3.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 74
reaction( "CH2* + CO <=> CH2 + CO", [9.00000E+012, 0,
0])

# Reaction 75
reaction( "CH2* + CO2 <=> CH2 + CO2", [7.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 76
reaction( "CH2* + CO2 <=> CH2O + CO", [1.40000E+013,
0, 0])

# Reaction 77
# Reactions of CH2O
falloff_reaction( "CH2O + H (+ M) <=> CH2OH (+ M)",
kf = [5.40000E+011, 0.454, 3600],
kf0 = [1.27000E+032, -4.82, 6530],
falloff = Troe(A = 0.7187, T3 = 103, T1 =
1291, T2 = 4160),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 78
falloff_reaction( "CH2O + H (+ M) <=> CH3O (+ M)",
kf = [5.40000E+011, 0.454, 2600],
kf0 = [2.20000E+030, -4.8, 5560],
falloff = Troe(A = 0.758, T3 = 94, T1 = 1555,
T2 = 4200),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

```

```

# Reaction 79
reaction( "CH2O + H <=> HCO + H2", [2.30000E+010,
1.05, 3275])

# Reaction 80
reaction( "CH2O + O <=> HCO + OH", [3.90000E+013, 0,
3540])

# Reaction 81
reaction( "CH2O + OH <=> HCO + H2O", [3.43000E+009,
1.18, -447])

# Reaction 82
reaction( "CH2O + O2 <=> HCO + HO2", [1.00000E+014,
0, 40000])

# Reaction 83
reaction( "CH2O + HO2 <=> HCO + H2O2", [1.00000E+012,
0, 8000])

# Reaction 84
reaction( "CH2O + CH <=> CH2CO + H", [9.46000E+013,
0, -515])

# Reaction 85
# Reactions of CH3
falloff_reaction( "CH3 + H (+ M) <=> CH4 (+ M)",
kf = [1.27000E+016, -0.63, 383],
kfo = [2.47700E+033, -4.76, 2440],
falloff = Troe(A = 0.783, T3 = 74, T1 = 2941,
T2 = 6964),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 86
reaction( "CH3 + O <=> CH2O + H", [8.43000E+013, 0,
0])

# Reaction 87
falloff_reaction( "CH3 + OH (+ M) <=> CH3OH (+ M)",
kf = [6.30000E+013, 0, 0],
kfo = [2.70000E+038, -6.3, 3100],
falloff = Troe(A = 0.2105, T3 = 83.5, T1 =
5398, T2 = 8370),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 88
reaction( "CH3 + OH <=> CH2 + H2O", [5.60000E+007,
1.6, 5420])

# Reaction 79
reaction( "CH3 + OH <=> CH2* + H2O", [2.50100E+013,
0, 0])

# Reaction 90
# GRI-Mech 1.2a
reaction( "CH3 + O2 <=> O + CH3O", [3.08300E+013, 0,
28800])

# Reaction 91
reaction( "CH3 + O2 <=> OH + CH2O", [3.60000E+010, 0,
8940])

# Reaction 92
reaction( "CH3 + HO2 <=> CH4 + O2", [1.00000E+012, 0,
0])

# Reaction 93
# GRI-Mech 1.2a
reaction( "CH3 + HO2 <=> CH3O + OH", [1.34000E+013,
0, 0])

# Reaction 94
reaction( "CH3 + H2O2 <=> CH4 + HO2", [2.45000E+004,
2.47, 5180])

# Reaction 95
reaction( "CH3 + C <=> C2H2 + H", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 96
reaction( "CH3 + CH <=> C2H3 + H", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 97
reaction( "CH3 + HCO <=> CH4 + CO", [2.64800E+013, 0,
0])

# Reaction 98
reaction( "CH3 + CH2O <=> CH4 + HCO", [3.32000E+003,
2.81, 5860])

# Reaction 99
reaction( "CH3 + CH2 <=> C2H4 + H", [4.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 100
reaction( "CH3 + CH2* <=> C2H4 + H", [1.20000E+013,
0, -570])

# Reaction 101

```



```

falloff_reaction( "CH3 + CH3 (+ M) <=> C2H6 (+ M)",
kf = [2.12000E+016, -0.97, 620],
kf0 = [1.77000E+050, -9.67, 6220],
falloff = Troe(A = 0.5325, T3 = 151, T1 =
1038, T2 = 4970),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 102
reaction( "CH3 + CH3 <=> H + C2H5", [4.99000E+012,
0.1, 10600])

# Reaction 103
# Reactions of CH3O/CH2OH
falloff_reaction( "CH3O + H (+ M) <=> CH3OH (+ M)",
kf = [5.00000E+013, 0, 0],
kf0 = [8.60000E+028, -4, 3025],
falloff = Troe(A = 0.8902, T3 = 144, T1 =
2838, T2 = 45569),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 104
reaction( "CH3O + H <=> CH2OH + H", [3.40000E+006,
1.6, 0])

# Reaction 105
reaction( "CH3O + H <=> CH2O + H2", [2.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 106
reaction( "CH3O + H <=> CH3 + OH", [3.20000E+013, 0,
0])

# Reaction 107
reaction( "CH3O + H <=> CH2* + H2O", [1.60000E+013,
0, 0])

# Reaction 108
reaction( "CH3O + O <=> CH2O + OH", [1.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 109
reaction( "CH3O + OH <=> CH2O + H2O", [5.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 110
reaction( "CH3O + O2 <=> CH2O + HO2", [4.28000E-013,
7.6, -3530])

# Reaction 111

falloff_reaction( "CH2OH + H (+ M) <=> CH3OH (+ M)",
kf = [1.80000E+013, 0, 0],
kf0 = [3.00000E+031, -4.8, 3300],
falloff = Troe(A = 0.7679, T3 = 338, T1 =
1812, T2 = 5081),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 112
reaction( "CH2OH + H <=> CH2O + H2", [2.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 113
reaction( "CH2OH + H <=> CH3 + OH", [1.20000E+013, 0,
0])

# Reaction 114
reaction( "CH2OH + H <=> CH2* + H2O", [6.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 115
reaction( "CH2OH + O <=> CH2O + OH", [1.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 116
reaction( "CH2OH + OH <=> CH2O + H2O", [5.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 117
reaction( "CH2OH + O2 <=> CH2O + HO2", [1.80000E+013,
0, 900])

# Reaction 118
# Reactions of CH4
reaction( "CH4 + H <=> CH3 + H2", [6.60000E+008,
1.62, 10840])

# Reaction 119
reaction( "CH4 + O <=> CH3 + OH", [1.02000E+009, 1.5,
8600])

# Reaction 120
reaction( "CH4 + OH <=> CH3 + H2O", [1.00000E+008,
1.6, 3120])

# Reaction 121
reaction( "CH4 + CH <=> C2H4 + H", [6.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 122

```

```

reaction( "CH4 + CH2 <=> CH3 + CH3", [2.460000E+006,
2, 8270])

# Reaction 123
reaction( "CH4 + CH2* <=> CH3 + CH3", [1.600000E+013,
0, -570])

# Reaction 124
# Reactions of CH3OH
reaction( "CH3OH + H <=> CH2OH + H2", [1.700000E+007,
2.1, 4870])

# Reaction 125
reaction( "CH3OH + H <=> CH3O + H2", [4.200000E+006,
2.1, 4870])

# Reaction 126
reaction( "CH3OH + O <=> CH2OH + OH", [3.880000E+005,
2.5, 3100])

# Reaction 127
reaction( "CH3OH + O <=> CH3O + OH", [1.300000E+005,
2.5, 5000])

# Reaction 128
reaction( "CH3OH + OH <=> CH2OH + H2O",
[1.440000E+006, 2, -840])

# Reaction 129
reaction( "CH3OH + OH <=> CH3O + H2O", [6.300000E+006,
2, 1500])

# Reaction 130
reaction( "CH3OH + CH3 <=> CH2OH + CH4",
[3.000000E+007, 1.5, 9940])

# Reaction 131
reaction( "CH3O + CH3 <=> CH3O + CH4",
[1.000000E+007, 1.5, 9940])

# Reaction 132
# Reactions of C2H
falloff_reaction( "C2H + H (+ M) <=> C2H2 (+ M)",
kf = [1.000000E+017, -1, 0],
kf0 = [3.750000E+033, -4.8, 1900],
falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 =
1315, T2 = 5566),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 133
reaction( "C2H + O <=> CH + CO", [5.000000E+013, 0,
0])

# Reaction 134
reaction( "C2H + OH <=> H + HCCO", [2.000000E+013, 0,
0])

# Reaction 135
reaction( "C2H + O2 <=> HCO + CO", [5.000000E+013, 0,
1500])

# Reaction 136
# Changed from GRI-MECH v1.2
# The rate coefficients of the following reaction
updated, see notes
reaction( "C2H + H2 <=> H + C2H2", [4.900000E+005,
2.5, 560])

# Reaction 137
# Reactions of HCCO
reaction( "HCCO + H <=> CH2* + CO", [1.000000E+014, 0,
0])

# Reaction 138
reaction( "HCCO + O <=> H + CO + CO", [1.000000E+014,
0, 0])

# Reaction 139
reaction( "HCCO + O2 <=> OH + 2 CO", [1.600000E+012,
0, 854])

# Reaction 140
reaction( "HCCO + CH <=> C2H2 + CO", [5.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 141
reaction( "HCCO + CH2 <=> C2H3 + CO", [3.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 142
reaction( "HCCO + HCCO <=> C2H2 + CO + CO",
[1.000000E+013, 0, 0])

# Reaction 143
# Reactions of C2H2
falloff_reaction( "C2H2 + H (+ M) <=> C2H3 (+ M)",
kf = [5.600000E+012, 0, 2400],
kf0 = [3.800000E+040, -7.27, 7220],
falloff = Troe(A = 0.7507, T3 = 98.5, T1 =
1302, T2 = 4167),

```

```

efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 144
reaction( "C2H2 + O <=> HCCO + H", [1.02000E+007, 2,
1900])

# Reaction 145
reaction( "C2H2 + O <=> C2H + OH", [4.60000E+019, -
1.41, 28950])

# Reaction 146
reaction( "C2H2 + O <=> CH2 + CO", [1.02000E+007, 2,
1900])

# Reaction 147
reaction( "C2H2 + OH <=> CH2CO + H", [2.18000E-004,
4.5, -1000])

# Reaction 148
reaction( "C2H2 + OH <=> HCCOH + H", [5.04000E+005,
2.3, 13500])

# Reaction 149
reaction( "C2H2 + OH <=> C2H + H2O", [3.37000E+007,
2, 14000])

# Reaction 150
reaction( "C2H2 + OH <=> CH3 + CO", [4.83000E-004, 4,
-2000])

# Reaction 151
# Reactions of CH2CO/HCCOH
reaction( "CH2CO + H <=> HCCO + H2", [5.00000E+013,
0, 8000])

# Reaction 152
reaction( "CH2CO + H <=> CH3 + CO", [1.13000E+013, 0,
3428])

# Reaction 153
reaction( "CH2CO + O <=> HCCO + OH", [1.00000E+013,
0, 8000])

# Reaction 154
reaction( "CH2CO + O <=> CH2 + CO2", [1.75000E+012,
0, 1350])

# Reaction 155
reaction( "CH2CO + OH <=> HCCO + H2O", [7.50000E+012,
0, 2000])

# Reaction 156
reaction( "HCCOH + H <=> CH2CO + H", [1.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 157
# Reactions of C2H3
falloff_reaction( "C2H3 + H (+ M) <=> C2H4 (+ M)",
kf = [6.08000E+012, 0.27, 280],
kf0 = [1.40000E+030, -3.86, 3320],
falloff = Troe(A = 0.782, T3 = 207.5, T1 =
2663, T2 = 6095),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 158
# Changed to Tsang's recommendation to lower c2h4
flame speed
reaction( "C2H3 + H <=> C2H2 + H2", [6.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 159
# Changed to Tsang's recommendation to lower C2H4
flame speed
reaction( "C2H3 + O <=> CH2CO + H", [6.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 160
reaction( "C2H3 + OH <=> C2H2 + H2O", [5.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 161
# Change from GRI-MECH v 1.2
# Replace Gutman's k with those of Bozelli and Dean
# Est.
reaction( "C2H3 + O2 <=> C2H2 + HO2", [1.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 162
# based on Bozelli and Dean
# 760 t
reaction( "C2H3 + O2 <=> C2H3O + O", [1.24000E+013, -
0.12, 1696])

# Reaction 163
# 760 t
reaction( "C2H3 + O2 <=> HCO + CH2O", [8.60000E+021,
-2.97, 3320])

# Reaction 164
# Reactions of C2H4

```

```

falloff_reaction( "C2H4 (+ M) <=> H2 + C2H2 (+ M)",
    kf = [8.00000E+012, 0.44, 88770],
    kf0 = [7.00000E+050, -9.31, 99860],
    falloff = Troe(A = 0.7345, T3 = 180, T1 =
1035, T2 = 5417),
    efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 165
falloff_reaction( "C2H4 + H (+ M) <=> C2H5 (+ M)",
    kf = [1.08000E+012, 0.454, 1820],
    kf0 = [1.20000E+042, -7.62, 6970],
    falloff = Troe(A = 0.9753, T3 = 210, T1 = 984,
T2 = 4374),
    efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 166
reaction( "C2H4 + H <=> C2H3 + H2", [1.32500E+006,
2.53, 12240])

# Reaction 167
reaction( "C2H4 + O <=> CH3 + HCO", [1.92000E+007,
1.83, 220])

# Reaction 168
# lowered by a factor of 2 to lower C2H4 flame speeds
reaction( "C2H4 + OH <=> C2H3 + H2O", [1.80000E+006,
2, 2500])

# Reaction 169
reaction( "C2H4 + CH3 <=> C2H3 + CH4", [2.27000E+005,
2, 9200])

# Reaction 170
# Reactions of C2H5
falloff_reaction( "C2H5 + H (+ M) <=> C2H6 (+ M)",
    kf = [5.21000E+017, -0.99, 1580],
    kf0 = [1.99000E+041, -7.08, 6685],
    falloff = Troe(A = 0.8422, T3 = 125, T1 =
2219, T2 = 6882),
    efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 171
reaction( "C2H5 + H <=> C2H4 + H2", [2.00000E+012, 0,
0])

# Reaction 172
reaction( "C2H5 + O <=> CH3 + CH2O", [1.32000E+014,
0, 0])

# Reaction 173
# Replaced by Bozzelli
# Bozzelli, latm
reaction( "C2H5 + O2 <=> HO2 + C2H4", [3.00000E+020,
-2.86, 6761])

# Reaction 174
# Additional C2H5 reactions from Tsang
# TS1
reaction( "C2H5 + HO2 <=> C2H6 + O2", [3.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 175
# TS1
reaction( "C2H5 + HO2 <=> C2H4 + H2O2",
[3.00000E+011, 0, 0])

# Reaction 176
# TS1
reaction( "C2H5 + HO2 <=> CH3 + CH2O + OH",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 177
# TS1
reaction( "C2H5 + H2O2 <=> C2H6 + HO2",
[8.70000E+009, 0, 974])

# Reaction 178
# TS1
reaction( "C2H5 + HCO <=> C2H6 + CO", [1.20000E+014,
0, 0])

# Reaction 179
# Reactions of C2H6
reaction( "C2H6 + H <=> C2H5 + H2", [1.15000E+008,
1.9, 7530])

# Reaction 180
reaction( "C2H6 + O <=> C2H5 + OH", [8.98000E+007,
1.92, 5690])

# Reaction 181
reaction( "C2H6 + OH <=> C2H5 + H2O", [3.54000E+006,
2.12, 870])

# Reaction 182
reaction( "C2H6 + CH2* <=> C2H5 + CH3",
[4.00000E+013, 0, -550])

# Reaction 183

```

```

reaction( "C2H6 + CH3 <=> C2H5 + CH4", [6.14000E+006,
1.74, 10450])

# Reaction 184
#
=====
#
!
# C3-up chemistry from the present work - June 1994
!
#
!
#
=====
=====
# C2O taken from Miller-Melius
reaction( "HCCO + OH <=> C2O + H2O", [3.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 185
reaction( "C2O + H <=> CH + CO", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 186
reaction( "C2O + O <=> CO + CO", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 187
reaction( "C2O + OH <=> CO + CO + H", [2.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 188
reaction( "C2O + O2 <=> CO + CO + O", [2.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 189
# C2H3O chemistry
# Marinov
reaction( "C2H3O <=> CH2CO + H", [3.95000E+038, -
7.649, 45115])

# Reaction 190
# Estimated
reaction( "C2H3O + H <=> CH2CO + H2", [3.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 191
# Marinov
reaction( "C2H3O + O <=> CH2O + HCO", [1.00000E+014,
0, 0])

reaction( "C2H6 + CH3 <=> C2H5 + CH4", [6.14000E+006,
1.74, 10450])

# Reaction 192
# Estimated
reaction( "C2H3O + O <=> CH2CO + OH", [1.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 193
# Estimated
reaction( "C2H3O + OH <=> CH2CO + H2O",
[5.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 194
# CEC
reaction( "C2H3O + O2 <=> CH2CO + HO2",
[1.40000E+011, 0, 0])

# Reaction 195
# CEC
reaction( "C2H3O + O2 <=> CH2O + CO + OH",
[1.80000E+010, 0, 0])

# Reaction 196
# marinov
reaction( "C2H3O + CH3 <=> C2H5 + HCO",
[4.90000E+014, -0.5, 0])

# Reaction 197
# Estimated
reaction( "CH3 + HCCO <=> C2H4 + CO", [5.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 198
# Tsang-Hampson
reaction( "CH3 + C2H <=> C3H3 + H", [2.41000E+013, 0,
0])

# Reaction 199
# Tsang-Hampson
reaction( "CH4 + C2H <=> C2H2 + CH3", [1.81000E+012,
0, 500])

# Reaction 200
# Warnatz 83
reaction( "C2H2 + CH <=> C3H2 + H", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 201
# Bohland 86
reaction( "C2H2 + CH2 <=> C3H3 + H", [1.20000E+013,
0, 6620])

```

```

# Reaction 202
# Estimated
reaction( "C2H2 + CH2* <=> C3H3 + H", [2.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 203
# See notes
reaction( "C2H2 + C2H <=> C4H2 + H", [9.600000E+013,
0, 0])

# Reaction 204
# RRKM, 760 t
reaction( "C2H2 + C2H <=> n-C4H3", [4.500000E+037, -
7.68, 7100])

# Reaction 205
# RRKM, 760 t
reaction( "C2H2 + C2H <=> i-C4H3", [2.600000E+044, -
9.47, 14650])

# Reaction 206
# 760 t
reaction( "C2H2 + C2H3 <=> C4H4 + H", [2.000000E+018,
-1.68, 10600])

# Reaction 207
# 760 t
reaction( "C2H2 + C2H3 <=> n-C4H5", [9.300000E+038, -
8.76, 12000])

# Reaction 208
# 760 t
reaction( "C2H2 + C2H3 <=> i-C4H5", [1.600000E+046, -
10.98, 18600])

# Reaction 209
# Tsang
reaction( "C2H4 + C2H <=> C4H4 + H", [1.200000E+013,
0, 0])

# Reaction 210
# 760 t
reaction( "C2H4 + C2H3 <=> C4H6 + H", [2.800000E+021,
-2.44, 14720])

# Reaction 211
# Miller-Bowman
reaction( "C2H2 + HCCO <=> C3H3 + CO", [1.000000E+011,
0, 3000])

# Reaction 212

# Reaction 213
# Tsang-Hampson +3.2 kcal/mol
reaction( "C2H4 + O2 <=> C2H3 + HO2", [4.220000E+013,
0, 60800])

# Reaction 214
# Tsang-Hampson
reaction( "C2H3 + H2O2 <=> C2H4 + HO2",
[1.210000E+010, 0, -596])

# Reaction 215
# Tsang-Hampson
reaction( "C2H3 + HCO <=> C2H4 + CO", [9.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 216
# RRKM 760 t
reaction( "C2H3 + C2H3 <=> C4H6", [1.500000E+042, -
8.84, 12483])

# Reaction 217
# RRKM 760 t
reaction( "C2H3 + C2H3 <=> i-C4H5 + H",
[1.200000E+022, -2.44, 13654])

# Reaction 218
# RRKM 760 t
reaction( "C2H3 + C2H3 <=> n-C4H5 + H",
[2.400000E+020, -2.04, 15361])

# Reaction 219
# Reactions of C3Hx species
# Warnatz 82
reaction( "C3H2 + O <=> C2H2 + CO", [6.800000E+013, 0,
0])

# Reaction 220
# Warnatz 82
reaction( "C3H2 + OH <=> HCO + C2H2", [6.800000E+013,
0, 0])

# Reaction 221
# Miller-Melius
reaction( "C3H2 + O2 <=> HCCO + CO + H",
[5.000000E+013, 0, 0])

# Reaction 222

```

```

# Estimated
reaction( "C3H2 + CH <=> C4H2 + H", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 223
# Estimated
reaction( "C3H2 + CH2 <=> n-C4H3 + H", [5.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 224
# Estimated
reaction( "C3H2 + CH3 <=> C4H4 + H", [5.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 225
# Estimated
reaction( "C3H2 + HCCO <=> n-C4H3 + CO",
[1.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 226
# These rate coefficients may need work.
# Est. See notes
falloff_reaction( "C3H3 + H (+ M) <=> aC3H4 (+ M)",
kf = [3.00000E+013, 0, 0],
kfo = [1.40000E+031, -5, -6000],
falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 2000, T1 = 10, T2
= 10000),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 227
# Est. See notes
falloff_reaction( "C3H3 + H (+ M) <=> pC3H4 (+ M)",
kf = [3.00000E+013, 0, 0],
kfo = [1.40000E+031, -5, -6000],
falloff = Troe(A = 0.5, T3 = 2000, T1 = 10, T2
= 10000),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 228
# Miller-Bowman
reaction( "C3H3 + O <=> CH2O + C2H", [2.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 229
# Products reassigned to avoid C3H3 and C3H2 build-up
# Miller-Bowman
reaction( "C3H3 + OH <=> C3H2 + H2O", [2.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 230
# Estimated
reaction( "C3H3 + OH <=> C2H3 + HCO", [4.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 231
# Gutman
reaction( "C3H3 + O2 <=> CH2CO + HCO", [3.00000E+010,
0, 2868])

# Reaction 232
# Estimated *
reaction( "C3H3 + HO2 <=> aC3H4 + O2", [1.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 233
# Estimated *
reaction( "C3H3 + HO2 <=> pC3H4 + O2", [1.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 234
# Estimated
reaction( "C3H3 + HCO <=> aC3H4 + CO", [2.50000E+013,
0, 0])

# Reaction 235
# Estimated
reaction( "C3H3 + HCO <=> pC3H4 + CO", [2.50000E+013,
0, 0])

# Reaction 236
# Estimated
reaction( "C3H3 + CH <=> i-C4H3 + H", [5.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 237
# Estimated
reaction( "C3H3 + CH2 <=> C4H4 + H", [5.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 238
# Estimated
reaction( "i-C4H5 + H <=> C3H3 + CH3", [2.00000E+013,
0, 2000])

# Reaction 239
# kinf assumed falloff=C2H3+CH3 TS1 600 cm-1
falloff_reaction( "C3H3 + CH3 (+ M) <=> C4H6I2 (+ M)",
kf = [1.50000E+013, 0, 0],
kfo = [2.60000E+058, -11.94, 9770],

```

```

falloff = Troe(A = 0.175, T3 = 1340.6, T1 =
60000, T2 = 9769.8),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 240
# = pC3H4 + H
reaction( "ac3H4 + H <=> C3H3 + H2", [1.30000E+006,
2, 5500])

# Reaction 241
# Est. See notes
reaction( "ac3H4 + O <=> CH2CO + CH2", [2.00000E+007,
1.8, 1000])

# Reaction 242
# Refit to Liu(note
reaction( "ac3H4 + OH <=> C3H3 + H2O", [5.30000E+006,
2, 2000])

# Reaction 243
# PW P
reaction( "ac3H4 + CH3 <=> iC4H7", [2.00000E+011, 0,
7500])

# Reaction 244
# Estimated/
reaction( "ac3H4 + C2H <=> C2H2 + C3H3",
[1.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 245
# Fit
reaction( "ac3H4 => pc3H4", [5.40000E+013, 0, 65000])

# Reaction 246
# duplicate
# Fit
reaction( "pc3H4 => ac3H4", [1.40000E+013, 0, 64400])

# Reaction 247
# duplicate
# or just take Melius kinf
# Estimated (from Wu and Kern)
reaction( "pc3H4 + H <=> C3H3 + H2", [1.30000E+006,
2, 5500])

# Reaction 248
# Hidaka
reaction( "pc3H4 + H <=> CH3 + C2H2", [1.30000E+005,
2.5, 1000])

falloff = Troe(A = 0.175, T3 = 1340.6, T1 =
60000, T2 = 9769.8),
efficiencies = " AR:0.7 HCCO + CH3", [1.73000E+013,
0, 2250])

# Reaction 249
# Fontijn
reaction( "pc3H4 + O <=> HCCO + CH3", [1.73000E+013,
0, 2250])

# Reaction 250
# Fontijn
reaction( "pc3H4 + O <=> C3H3 + OH", [3.45000E+004,
2.16, 4830])

# Reaction 251
# This work
reaction( "pc3H4 + OH <=> C3H3 + H2O", [1.00000E+006,
2, 100])

# Reaction 252
# Estimated
reaction( "pc3H4 + C2H <=> C2H2 + C3H3",
[1.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 253
# Reactions of C4H and C4H2
falloff_reaction( "C4H + H (+ M) <=> C4H2 (+ M)",
kf = [1.00000E+017, -1, 0],
kfo = [3.75000E+033, -4.8, 1900],
falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 =
1315, T2 = 5566),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 254
# = C2H + O
reaction( "C4H + O <=> C2H + C2O", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 255
# = C2H + O2
reaction( "C4H + O2 <=> HCCO + C2O", [5.00000E+013,
0, 1500])

# Reaction 256
# = C2H + H2
reaction( "C4H + H2 <=> H + C4H2", [4.90000E+005,
2.5, 560])

# Reaction 257
# RRKM, 760 t
reaction( "C4H2 + H <=> n-C4H3", [1.10000E+042, -
8.72, 15300])

# Reaction 258

```



```

# RRM, 760 t
reaction( "C4H2 + H <=> i-C4H3", [1.10000E+030, -
4.92, 10800])

# Reaction 259
# Wellman
reaction( "C4H2 + O <=> C3H2 + CO", [2.70000E+013, 0,
1720])

# Reaction 260
# Perry?
reaction( "C4H2 + OH <=> H2C4O + H", [6.60000E+012,
0, -410])

# Reaction 261
# = C2H2 + OH
reaction( "C4H2 + OH <=> C4H + H2O", [3.37000E+007,
2, 14000])

# Reaction 262
# Miller-Melius
reaction( "H2C4O + H <=> C2H2 + HCCO", [5.00000E+013,
0, 3000])

# Reaction 263
# Miller-Melius
reaction( "H2C4O + OH <=> CH2CO + HCCO",
[1.00000E+007, 2, 2000])

# Reaction 264
# Estimated
reaction( "H2C4O + O <=> CH2CO + C2O", [2.00000E+007,
1.9, 200])

# Reaction 265
# Reactions of C4H3 and C4H4
# RRM, 760 t
reaction( "n-C4H3 <=> i-C4H3", [4.10000E+043, -9.49,
53000])

# Reaction 266
# RRM, 760 t
reaction( "n-C4H3 + H <=> i-C4H3 + H", [2.50000E+020,
-1.67, 10800])

# Reaction 267
# RRM, 760 t
reaction( "n-C4H3 + H <=> C2H2 + C2H2",
[6.30000E+025, -3.34, 10014])

# Reaction 268

# RRM, 760 t
reaction( "i-C4H3 + H <=> C2H2 + C2H2",
[2.80000E+023, -2.55, 10780])

# Reaction 269
# RRM, 760 t
reaction( "n-C4H3 + H <=> C4H4", [2.00000E+047, -
10.26, 13070])

# Reaction 270
# RRM, 760 t
reaction( "i-C4H3 + H <=> C4H4", [3.40000E+043, -
9.01, 12120])

# Reaction 271
# 0.5*C2H3+H
reaction( "n-C4H3 + H <=> C4H2 + H2", [3.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 272
# C2H3+H
reaction( "i-C4H3 + H <=> C4H2 + H2", [6.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 273
reaction( "n-C4H3 + OH <=> C4H2 + H2O",
[2.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 274
reaction( "i-C4H3 + OH <=> C4H2 + H2O",
[4.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 275
# Gutman
reaction( "i-C4H3 + O2 <=> HCCO + CH2CO",
[7.86000E+016, -1.8, 0])

# Reaction 276
# 760 t
reaction( "C4H4 + H <=> n-C4H5", [1.30000E+051, -
11.92, 16500])

# Reaction 277
# 760 t
reaction( "C4H4 + H <=> i-C4H5", [4.90000E+051, -
11.92, 17700])

# Reaction 278
# =(C2H4+H)/2
reaction( "C4H4 + H <=> n-C4H3 + H2", [6.65000E+005,
2.53, 12240])

```

```

# Reaction 279
# -3kcal/mol, /4
reaction( "C4H4 + H <=> i-C4H3 + H2", [3.33000E+005,
2.53, 9240])

# Reaction 280
# = C4H6 + OH
reaction( "C4H4 + OH <=> n-C4H3 + H2O",
[3.10000E+007, 2, 3430])

# Reaction 281
# -3kcal/mol, /2
reaction( "C4H4 + OH <=> i-C4H3 + H2O",
[1.55000E+007, 2, 430])

# Reaction 282
# Reactions of C4H5 and 1,3-C4H6
# 760 t
reaction( "n-C4H5 <=> i-C4H5", [1.50000E+067, -16.89,
59100])

# Reaction 283
# RRKM 760 t
reaction( "n-C4H5 + H <=> i-C4H5 + H", [3.10000E+026,
-3.35, 17423])

# Reaction 284
# RRKM 760 t
reaction( "C4H6 <=> i-C4H5 + H", [5.70000E+036, -
6.27, 112353])

# Reaction 285
# RRKM 760 t
reaction( "C4H6 <=> n-C4H5 + H", [5.30000E+044, -
8.62, 123608])

# Reaction 286
reaction( "n-C4H5 + H <=> C4H4 + H2", [1.50000E+013,
0, 0])

# Reaction 287
reaction( "i-C4H5 + H <=> C4H4 + H2", [3.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 288
reaction( "n-C4H5 + OH <=> C4H4 + H2O",
[2.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 289
reaction( "i-C4H5 + OH <=> C4H4 + H2O",
[4.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 290
# Gutman
reaction( "n-C4H5 + O2 => C2H4 + CO + HCO",
[4.16000E+010, 0, 2500])

# Reaction 291
# =i-C4H3+O2
reaction( "i-C4H5 + O2 <=> CH2CO + C2H3O",
[7.86000E+016, -1.8, 0])

# Reaction 292
# Estimated
reaction( "n-C4H5 + HCO <=> C4H6 + CO",
[9.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 293
# Estimated
reaction( "i-C4H5 + HCO <=> C4H6 + CO",
[9.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 294
# = C2H4 + H
reaction( "C4H6 + H <=> n-C4H5 + H2", [1.33000E+006,
2.53, 12240])

# Reaction 295
# -3kcal/mol, /2
reaction( "C4H6 + H <=> i-C4H5 + H2", [6.65000E+005,
2.53, 9240])

# Reaction 296
# Fontijn
reaction( "C4H6 + O <=> HCO + aC3H5", [6.00000E+008,
1.45, -860])

# Reaction 297
# refit to Liu
reaction( "C4H6 + OH <=> n-C4H5 + H2O",
[6.20000E+006, 2, 3430])

# Reaction 298
# -3kcal/mol
reaction( "C4H6 + OH <=> i-C4H5 + H2O",
[3.10000E+006, 2, 430])

# Reaction 299
# Reactions of 1,2-C4H6
# Estimated

```

```

reaction( "C4H6I2 + H <=> C4H6 + H", [2.000000E+013,
0, 4000])

# Reaction 300
# = C3H6+H TS5
reaction( "C4H6I2 + H <=> i-C4H5 + H2",
[1.700000E+005, 2.5, 2490])

# Reaction 301
# Estimated
reaction( "C4H6I2 + H <=> ac3H4 + CH3",
[2.000000E+013, 0, 2000])

# Reaction 302
# C3H6+O TS5
reaction( "C4H6I2 + O <=> CH2CO + C2H4",
[1.200000E+008, 1.65, 327])

# Reaction 303
# C3H6+O TS5
reaction( "C4H6I2 + O <=> i-C4H5 + OH",
[1.800000E+011, 0.7, 5880])

# Reaction 304
# C3H6+OH
reaction( "C4H6I2 + OH <=> i-C4H5 + H2O",
[3.100000E+006, 2, -298])

# Reaction 305
# Reactions up to benzene formation and oxidation
# = C2H2 + C2H
reaction( "C4H + C2H2 <=> C6H2 + H", [9.600000E+013,
0, 0])

# Reaction 306
# Estimated
reaction( "C4H2 + CH <=> C5H2 + H", [5.000000E+013, 0,
0])

# Reaction 307
# = C2H2 + CH2
reaction( "C4H2 + CH2 <=> C5H3 + H", [1.300000E+013,
0, 4300])

# Reaction 308
# Miller-Melius
reaction( "C4H2 + CH2* <=> C5H3 + H", [5.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 309
# = C2H2 + C2H
reaction( "C4H2 + C2H <=> C6H2 + H", [9.600000E+013,
0, 0])

# Reaction 310
# RRKM, 760 t
reaction( "C4H2 + C2H <=> C6H3", [4.500000E+037, -
7.68, 7100])

# Reaction 311
# Estimated, 760 t
reaction( "C3H3 + C3H3 => A1", [2.000000E+012, 0, 0])

# Reaction 312
# 760 t
reaction( "n-C4H3 + C2H2 <=> 1-C6H4 + H",
[2.500000E+014, -0.56, 10600])

# Reaction 313
# 760 t
reaction( "n-C4H3 + C2H2 <=> n-C6H5", [2.700000E+036,
-7.62, 16200])

# Reaction 314
# 760 t
reaction( "n-C4H3 + C2H2 <=> A1-", [9.600000E+070, -
17.77, 31300])

# Reaction 315
# 760 t
reaction( "n-C4H3 + C2H2 <=> c-C6H4 + H",
[6.900000E+046, -10.01, 30100])

# Reaction 316
# = C2H+C2H4
reaction( "C4H4 + C2H <=> 1-C6H4 + H", [1.200000E+013,
0, 0])

# Reaction 317
# 760 t
reaction( "C4H4 + C2H3 <=> 1-C6H6 + H",
[2.800000E+021, -2.44, 14720])

# Reaction 318
# 760 t
reaction( "n-C4H5 + C2H2 <=> n-C6H7", [1.100000E+014,
-1.27, 2900])

# Reaction 319
# 760 t
reaction( "n-C4H5 + C2H2 <=> c-C6H7", [5.000000E+024,
-5.46, 4600])

```

```

# Reaction 320
# 760 t
reaction( "n-C4H5 + C2H2 <=> 1-C6H6 + H",
[5.80000E+008, 1.02, 109001])

# Reaction 321
# 760 t
reaction( "n-C4H5 + C2H2 <=> A1 + H", [1.60000E+016,
-1.33, 54001])

# Reaction 322
# 760 t
reaction( "C4H6 + C2H3 <=> C6H8 + H", [2.80000E+021,
-2.44, 147201])

# Reaction 323
# Reactions of C5H2 and C5H3
# Estimated
reaction( "C5H2 + OH => C4H2 + H + CO",
[2.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 324
# Estimated
reaction( "C5H2 + CH <=> C6H2 + H", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 325
# Estimated
reaction( "C5H2 + O2 <=> H2C4O + CO", [1.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 326
# Estimated
reaction( "C5H3 + OH <=> C5H2 + H2O", [1.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 327
# Estimated
reaction( "C5H3 + CH <=> C6H2 + H + H",
[5.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 328
# = C3H3+CH2
reaction( "C5H3 + CH2 <=> 1-C6H4 + H", [5.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 329
# Estimated
reaction( "C5H3 + O2 <=> H2C4O + HCO", [1.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 330
# Reactions of C6H and C6H2
falloff_reaction( "C6H + H (+ M) <=> C6H2 (+ M)",
kf = [1.00000E+017, -1, 0],
kf0 = [3.75000E+033, -4.8, 1900],
falloff = Troe(A = 0.6464, T3 = 132, T1 =
1315, T2 = 5566),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 331
# RKM, 760 t
reaction( "C6H2 + H <=> C6H3", [1.10000E+030, -4.92,
108001])

# Reaction 332
# = C2H + O
reaction( "C6H + O <=> C4H + C2O", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 333
# = C2H + H2
reaction( "C6H + H2 <=> H + C6H2", [4.90000E+005,
2.5, 560])

# Reaction 334
# = C4H2 + O
reaction( "C6H2 + O <=> C5H2 + CO", [2.70000E+013, 0,
17201])

# Reaction 335
# = C4H2 + OH
reaction( "C6H2 + OH => C2H + C2H2 + C2O",
[6.60000E+012, 0, -410])

# Reaction 336
# = C2H2 + OH
reaction( "C6H2 + OH <=> C6H + H2O", [3.37000E+007,
2, 14000])

# Reaction 337
# Reactions of C6H3 and C6H4
# RKM, 760 t
reaction( "C6H3 + H <=> C4H2 + C2H2", [2.80000E+023,
-2.55, 10780])

# Reaction 338
# RKM, 760 t
reaction( "C6H3 + H <=> 1-C6H4", [3.40000E+043, -
9.01, 12120])

```

```

# Reaction 349
# 760 t
reaction( "n-C6H5 <=> c-C6H4 + H", [1.30000E+059, -
13.56, 62000])

# Reaction 350
# RRKM, 760 t
reaction( "n-C6H5 + H <=> i-C6H5 + H", [2.50000E+020,
-1.67, 10800])

# Reaction 351
# RRKM, 760 t
reaction( "n-C6H5 + H <=> C4H4 + C2H2",
[6.30000E+025, -3.34, 10014])

# Reaction 352
# RRKM, 760 t
reaction( "i-C6H5 + H <=> C4H4 + C2H2",
[2.80000E+023, -2.55, 10780])

# Reaction 353
# RRKM, 760 t
reaction( "n-C6H5 + H <=> l-C6H6", [2.00000E+047, -
10.26, 13070])

# Reaction 354
# RRKM, 760 t
reaction( "i-C6H5 + H <=> l-C6H6", [3.40000E+043, -
9.01, 12120])

# Reaction 355
# 0.5*C2H3+H
reaction( "n-C6H5 + H <=> l-C6H4 + H2",
[1.50000E+013, 0, 0])

# Reaction 356
# C2H3+H
reaction( "i-C6H5 + H <=> l-C6H4 + H2",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 357
reaction( "n-C6H5 + OH <=> l-C6H4 + H2O",
[2.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 358
reaction( "i-C6H5 + OH <=> l-C6H4 + H2O",
[4.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 359
# =(n-C4H5+O2)

```

```

# Reaction 339
# C2H3+H
reaction( "C6H3 + H <=> C6H2 + H2", [3.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 340
reaction( "C6H3 + OH <=> C6H2 + H2O", [4.00000E+012,
0, 0])

# Reaction 341
# Estimated
reaction( "C6H3 + O2 => CO + C3H2 + HCCO",
[5.00000E+011, 0, 0])

# Reaction 342
# 760 t
reaction( "l-C6H4 + H <=> n-C6H5", [5.90000E+039, -
8.25, 15600])

# Reaction 343
# 760 t
reaction( "l-C6H4 + H <=> Al-", [1.70000E+078, -
19.72, 31400])

# Reaction 344
# 760 t
reaction( "l-C6H4 + H <=> c-C6H4 + H", [1.40000E+054,
-11.7, 34500])

# Reaction 345
# = C4H4+H
reaction( "l-C6H4 + H <=> C6H3 + H2", [1.33000E+006,
2.53, 9240])

# Reaction 346
# see notes
reaction( "l-C6H4 + OH <=> C6H3 + H2O",
[3.10000E+006, 2, 430])

# Reaction 347
# 760 t
reaction( "c-C6H4 + H <=> Al-", [2.40000E+060, -
13.66, 29500])

# Reaction 348
# Reactions of C6H5 and C6H6
# 760 t
reaction( "n-C6H5 <=> Al-", [5.10000E+054, -13.11,
35700])

```

```

reaction( "n-C6H5 + O2 => C4H4 + CO + HCO",
[4.16000E+010, 0, 2500])

# Reaction 360
# =(i-C4H3+O2)
reaction( "i-C6H5 + O2 => CH2CO + CH2CO + C2H",
[7.86000E+016, -1.8, 0])

# Reaction 361
# 760 t
reaction( "l-C6H6 + H <=> n-C6H7", [1.50000E+016, -
1.69, 1600])

# Reaction 362
# 760 t
reaction( "l-C6H6 + H <=> c-C6H7", [4.70000E+027, -
6.11, 3800])

# Reaction 363
# 760 t
reaction( "l-C6H6 + H <=> Al + H", [2.00000E+018, -
1.73, 4500])

# Reaction 364
# = C2H4 + H/2
reaction( "l-C6H6 + H <=> n-C6H5 + H2",
[6.65000E+005, 2.53, 12240])

# Reaction 365
# -3kcal/mol,/4
reaction( "l-C6H6 + H <=> i-C6H5 + H2",
[3.33000E+005, 2.53, 9240])

# Reaction 366
# see notes
reaction( "l-C6H6 + OH <=> n-C6H5 + H2O",
[6.20000E+006, 2, 3430])

# Reaction 367
# see notes
reaction( "l-C6H6 + OH <=> i-C6H5 + H2O",
[3.10000E+006, 2, 430])

# Reaction 368
# Reactions of C6H7 and C6H8
# 760 t
reaction( "n-C6H7 <=> c-C6H7", [1.20000E+031, -7.95,
8900])

# Reaction 369
# 760 t
reaction( "n-C6H7 <=> Al + H", [3.20000E+026, -4.99,
15500])

# Reaction 370
# 760 t
reaction( "n-C6H7 + H <=> i-C6H7 + H", [2.40000E+049,
-10.72, 15100])

# Reaction 371
# 760 t
reaction( "i-C6H7 + H <=> C6H8", [1.80000E+039, -
7.62, 11000])

# Reaction 372
# 760 t
reaction( "n-C6H7 + H <=> C6H8", [5.60000E+048, -
10.54, 14700])

# Reaction 373
reaction( "n-C6H7 + H <=> l-C6H6 + H2",
[1.50000E+013, 0, 0])

# Reaction 374
reaction( "i-C6H7 + H <=> l-C6H6 + H2",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 375
reaction( "n-C6H7 + OH <=> l-C6H6 + H2O",
[2.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 376
reaction( "i-C6H7 + OH <=> l-C6H6 + H2O",
[4.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 377
# =(n-C4H5+O2)
reaction( "n-C6H7 + O2 => C4H6 + CO + HCO",
[4.16000E+010, 0, 2500])

# Reaction 378
# =(i-C4H3+O2)
reaction( "i-C6H7 + O2 => CH2CO + CH2CO + C2H3",
[7.86000E+016, -1.8, 0])

# Reaction 379
# = C2H4 + H
reaction( "C6H8 + H <=> n-C6H7 + H2", [1.33000E+006,
2.53, 12240])

# Reaction 380
# -3kcal/mol, /2

```

```

reaction( "C6H8 + H <=> i-C6H7 + H2", [6.650000E+005,
2.53, 9240])

# Reaction 381
# see notes
reaction( "C6H8 + OH <=> n-C6H7 + H2O",
[6.200000E+006, 2, 3430])

# Reaction 382
# see notes
reaction( "C6H8 + OH <=> i-C6H7 + H2O",
[3.100000E+006, 2, 430])

# Reaction 383
# Reactions of benzene and phenyl
# 760 t
reaction( "Al + H <=> c-C6H7", [2.000000E+038, -8.32,
6400])

# Reaction 384
# Kiefer
reaction( "Al + H <=> Al- + H2", [2.500000E+014, 0,
16000])

# Reaction 385
# CEC
reaction( "Al + OH <=> Al- + H2O", [1.600000E+008,
1.42, 1450])

# Reaction 386
falloff_reaction( "Al- + H (+ M) <=> Al (+ M)",
kf = [1.000000E+014, 0, 0],
kf0 = [6.600000E+075, -16.3, 7000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 0.1, T1 = 584.9, T2
= 6113),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 387
# Benzene oxidation
# CEC
reaction( "Al + O <=> C6H5O + H", [2.200000E+013, 0,
4530])

# Reaction 388
# CEC
reaction( "Al + OH <=> C6H5OH + H", [1.300000E+013, 0,
10600])

# Reaction 389
# LIN
reaction( "Al- + O2 <=> C6H5O + O", [2.100000E+012, 0,
7470])

# Reaction 390
# LIN
reaction( "C6H5O <=> CO + C5H5", [2.500000E+011, 0,
43900])

# Reaction 391
# Est.
reaction( "C6H5O + H <=> CO + C5H6", [3.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 392
# Est.
reaction( "C6H5O + O <=> HCO + 2 C2H2 + CO",
[3.000000E+013, 0, 0])

# Reaction 393
# LIN
reaction( "C6H5OH + H <=> C6H5O + H2", [1.150000E+014,
0, 12400])

# Reaction 394
# Brezinski
reaction( "C6H5OH + O <=> C6H5O + OH", [2.800000E+013,
0, 7352])

# Reaction 395
# LIN
reaction( "C6H5OH + OH <=> C6H5O + H2O",
[6.000000E+012, 0, 0])

# Reaction 396
# Brezinski
reaction( "C5H5 + H <=> C5H6", [1.000000E+014, 0, 0])

# Reaction 397
# Brezinski
reaction( "C5H5 + O <=> n-C4H5 + CO", [1.000000E+014,
0, 0])

# Reaction 398
# Est.
reaction( "C5H5 + OH <=> C5H4OH + H", [5.000000E+012,
0, 0])

# Reaction 399
# Brezinski
reaction( "C5H5 + HO2 <=> C5H5O + OH", [3.000000E+013,
0, 0])

```

```

reaction( "C6H8 + H <=> i-C6H7 + H2", [6.650000E+005,
2.53, 9240])

# Reaction 381
# see notes
reaction( "C6H8 + OH <=> n-C6H7 + H2O",
[6.200000E+006, 2, 3430])

# Reaction 382
# see notes
reaction( "C6H8 + OH <=> i-C6H7 + H2O",
[3.100000E+006, 2, 430])

# Reaction 383
# Reactions of benzene and phenyl
# 760 t
reaction( "Al + H <=> c-C6H7", [2.000000E+038, -8.32,
6400])

# Reaction 384
# Kiefer
reaction( "Al + H <=> Al- + H2", [2.500000E+014, 0,
16000])

# Reaction 385
# CEC
reaction( "Al + OH <=> Al- + H2O", [1.600000E+008,
1.42, 1450])

# Reaction 386
falloff_reaction( "Al- + H (+ M) <=> Al (+ M)",
kf = [1.000000E+014, 0, 0],
kf0 = [6.600000E+075, -16.3, 7000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 0.1, T1 = 584.9, T2
= 6113),
efficiencies = " C2H6:3 CH4:2 CO:1.5 CO2:2
H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 387
# Benzene oxidation
# CEC
reaction( "Al + O <=> C6H5O + H", [2.200000E+013, 0,
4530])

# Reaction 388
# CEC
reaction( "Al + OH <=> C6H5OH + H", [1.300000E+013, 0,
10600])

# Reaction 389
# LIN
reaction( "C5H5 + HO2 <=> C5H5O + OH", [3.000000E+013,
0, 0])

```

```

# Reaction 400
# Brezinsky
reaction( "C5H6 + H <=> C5H5 + H2", [2.20000E+008,
1.77, 3000])

# Reaction 401
# Brezinsky
reaction( "C5H6 + O <=> C5H5 + OH", [1.80000E+013, 0,
3080])

# Reaction 402
# Brezinsky
reaction( "C5H6 + OH <=> C5H5 + H2O", [3.43000E+009,
1.18, -447])

# Reaction 403
# Brezinsky
reaction( "C5H5O <=> n-C4H5 + CO", [2.50000E+011, 0,
43900])

# Reaction 404
# Est.
reaction( "C5H5O + H <=> CH2O + 2 C2H2",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 405
# Est.
reaction( "C5H5O + O <=> CO2 + n-C4H5",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 406
# Brezinsky
reaction( "C5H4OH <=> C5H4O + H", [2.10000E+013, 0,
48000])

# Reaction 407
# Est.
reaction( "C5H4OH + H <=> CH2O + 2 C2H2",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 408
# Est.
reaction( "C5H4OH + O <=> CO2 + n-C4H5",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 409
# Brezinsky
reaction( "C5H4O <=> CO + C2H2 + C2H2",
[1.00000E+015, 0, 78000])

# Reaction 410
# Est
reaction( "C5H4O + O <=> CO2 + 2 C2H2",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 411
# Butane and propane chemistry
# Reactions of n-butane
# =(C3H8+H scaled to BW at 753K)
reaction( "C4H10 + H <=> pC4H9 + H2", [9.20000E+005,
2.54, 6756])

# Reaction 412
# =(C3H8+H scaled to BW at 753K)
reaction( "C4H10 + H <=> sC4H9 + H2", [2.40000E+006,
2.4, 4471])

# Reaction 413
# CW
reaction( "C4H10 + O <=> pC4H9 + OH", [4.90000E+006,
2.4, 5500])

# Reaction 414
# CW
reaction( "C4H10 + O <=> sC4H9 + OH", [4.30000E+005,
2.6, 2580])

# Reaction 415
# C
reaction( "C4H10 + OH <=> pC4H9 + H2O",
[3.30000E+007, 1.8, 954])

# Reaction 416
# C
reaction( "C4H10 + OH <=> sC4H9 + H2O",
[5.40000E+006, 2, -596])

# Reaction 417
# =(C3H8+O2) TS3
reaction( "C4H10 + O2 <=> pC4H9 + HO2",
[4.00000E+013, 0, 50930])

# Reaction 418
# =(C3H8+O2)*2 TS3
reaction( "C4H10 + O2 <=> sC4H9 + HO2",
[8.00000E+013, 0, 47590])

# Reaction 419
# =(C3H8+HO2) TS3
reaction( "C4H10 + HO2 <=> pC4H9 + H2O2",
[4.76000E+004, 2.55, 16490])

```



```

# Reaction 420
#   =(C3H8+HO2)*2 TS3
reaction( "C4H10 + HO2 <=> sC4H9 + H2O2",
[1.90000E+004, 2.6, 13910])

# Reaction 421
#   =(C3H8+CH3) TS3 see notes
reaction( "C4H10 + CH3 <=> pC4H9 + CH4", [9.03000E-
001, 3.65, 7153])

# Reaction 422
#   =(C3H8+CH3)*2 TS3 see notes
reaction( "C4H10 + CH3 <=> sC4H9 + CH4",
[3.00000E+000, 3.46, 5480])

# Reaction 423
#   Reactions of i-butane
#   TS4
reaction( "iC4H10 + H <=> iC4H9 + H2", [1.80000E+006,
2.54, 6760])

# Reaction 424
#   TS4
reaction( "iC4H10 + H <=> tC4H9 + H2", [6.00000E+005,
2.4, 2580])

# Reaction 425
#   TS4
reaction( "iC4H10 + O <=> iC4H9 + OH", [4.30000E+005,
2.5, 3640])

# Reaction 426
#   TS4
reaction( "iC4H10 + O <=> tC4H9 + OH", [1.57000E+005,
2.5, 1110])

# Reaction 427
#   TS4
reaction( "iC4H10 + OH <=> iC4H9 + H2O",
[2.30000E+008, 1.53, 775])

# Reaction 428
#   TS4
reaction( "iC4H10 + OH <=> tC4H9 + H2O",
[5.73000E+010, 0.51, 64])

# Reaction 429
#   TS4
reaction( "iC4H10 + HO2 <=> iC4H9 + H2O2",
[3.00000E+004, 2.55, 15500])

# Reaction 430
#   TS4
reaction( "iC4H10 + HO2 <=> tC4H9 + H2O2",
[3.60000E+003, 2.55, 10500])

# Reaction 431
#   TS4
reaction( "iC4H10 + O2 <=> iC4H9 + HO2",
[4.00000E+013, 0, 50900])

# Reaction 432
#   TS4
reaction( "iC4H10 + O2 <=> tC4H9 + HO2",
[4.00000E+013, 0, 44000])

# Reaction 433
#   TS4
reaction( "iC4H10 + CH3 <=> iC4H9 + CH4",
[1.36000E+000, 3.65, 7150])

# Reaction 434
#   TS4
reaction( "iC4H10 + CH3 <=> tC4H9 + CH4", [9.00000E-
001, 3.46, 4600])

# Reaction 435
#   Reactions of 1-butyl
#   =(nC3H7+H) TS3 600 cm-1
falloff_reaction( "pC4H9 + H (+ M) <=> C4H10 (+ M)",
kf = [3.60000E+013, 0, 0],
kf0 = [3.01000E+048, -9.32, 5833.6],
falloff = Troe(A = 0.498, T3 = 1314, T1 =
1314, T2 = 50000),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 436
#   =(nC3H7+H) TS3 1 atm
reaction( "pC4H9 + H <=> C2H5 + C2H5", [3.70000E+024,
-2.92, 12505])

# Reaction 437
#   =(nC3H7+H) TS4
reaction( "pC4H9 + H <=> C4H81 + H2", [1.80000E+012,
0, 0])

# Reaction 438
#   =(nC3H7+O) TS3 ka+kb
reaction( "pC4H9 + O <=> nC3H7 + CH2O",
[9.60000E+013, 0, 0])

```

```

# Reaction 439
# =(nC3H7+OH) TS3
reaction( "pC4H9 + OH <=> C4H81 + H2O",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 440
# BB75
reaction( "pC4H9 + O2 <=> C4H81 + HO2",
[2.70000E+011, 0, 0])

# Reaction 441
# =(nC3H7+HO2) TS3 ?
reaction( "pC4H9 + HO2 <=> nC3H7 + OH + CH2O",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 442
# =(nC3H7+HCO) TS3
reaction( "pC4H9 + HCO <=> C4H10 + CO",
[9.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 443
# =(nC3H7+CH3) TS3
reaction( "pC4H9 + CH3 <=> C4H81 + CH4",
[1.10000E+013, 0, 0])

# Reaction 444
# Reactions of 2-butyl
# =(iC3H7+H) TS3 600 cm-1
falloff_reaction( "sC4H9 + H (+ M) <=> C4H10 (+ M)",
kf = [2.40000E+013, 0, 0],
kf0 = [1.70000E+058, -12.08, 11263.7],
falloff = Troe(A = 0.649, T3 = 1213.1, T1 =
1213.1, T2 = 13369.7),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 445
# =(iC3H7+H) TS3 1 atm
reaction( "sC4H9 + H <=> C2H5 + C2H5", [1.40000E+028,
-3.94, 15916])

# Reaction 446
# =(iC3H7+H) TS3
reaction( "sC4H9 + H <=> C4H81 + H2", [3.20000E+012,
0, 0])

# Reaction 447
# =(iC3H7+H)*2/3 TS3
reaction( "sC4H9 + H <=> C4H82 + H2", [2.10000E+012,
0, 0])

# Reaction 438
# =(iC3H7+O) TS3 ka+kb
reaction( "sC4H9 + O <=> CH3CHO + C2H5",
[9.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 449
# =(iC3H7+OH) TS3
reaction( "sC4H9 + OH <=> C4H81 + H2O",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 450
# =(iC3H7+OH)*2/3 TS3
reaction( "sC4H9 + OH <=> C4H82 + H2O",
[1.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 451
# BB75
reaction( "sC4H9 + O2 <=> C4H81 + HO2",
[5.10000E+010, 0, 0])

# Reaction 452
# BB75
reaction( "sC4H9 + O2 <=> C4H82 + HO2",
[1.20000E+011, 0, 0])

# Reaction 453
# =(iC3H7+HO2) TS3 ?
reaction( "sC4H9 + HO2 <=> CH3CHO + C2H5 + OH",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 454
# =(iC3H7+HCO) TS3
reaction( "sC4H9 + HCO <=> C4H10 + CO",
[1.20000E+014, 0, 0])

# Reaction 455
# =(iC3H7+CH3) TS3
reaction( "sC4H9 + CH3 <=> CH4 + C4H81",
[2.20000E+014, -0.68, 0])

# Reaction 456
# =(iC3H7+CH3)*2/3 TS3
reaction( "sC4H9 + CH3 <=> CH4 + C4H82",
[1.50000E+014, -0.68, 0])

# Reaction 457
# Reactions of i-butyl
# TS4, 600cm-1
falloff_reaction( "iC4H9 + H (+ M) <=> iC4H10 (+ M)",
kf = [3.60000E+013, 0, 0],

```

```

kf0 = [3.27000E+056, -11.74, 6430.8],
falloff = Troe(A = 0.506, T3 = 1266.6, T1 =
1266.6, T2 = 50000),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 458
# iC4H9+H = iC3H7+CH3 1.10E+32 -5.04 16760.0
! TS4 eq 0.1 atm
# TS4 eq 1 atm
reaction( "iC4H9 + H <=> iC3H7 + CH3", [1.90000E+035,
-5.83, 22470])

# Reaction 459
# TS4
reaction( "iC4H9 + H <=> iC4H8 + H2", [9.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 460
# TS4
reaction( "iC4H9 + O <=> iC3H7 + CH2O",
[9.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 461
# TS4
reaction( "iC4H9 + OH <=> iC4H8 + H2O",
[1.20000E+013, 0, 0])

# Reaction 462
# TS4
reaction( "iC4H9 + O2 <=> iC4H8 + HO2",
[2.40000E+010, 0, 0])

# Reaction 463
# TS4 ?
reaction( "iC4H9 + HO2 <=> iC3H7 + CH2O + OH",
[2.41000E+013, 0, 0])

# Reaction 464
# TS4
reaction( "iC4H9 + HCO <=> iC4H10 + CO",
[3.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 465
# TS4
reaction( "iC4H9 + CH3 <=> iC4H8 + CH4",
[6.00000E+012, -0.32, 0])

# Reaction 466
# Reactions of t-butyl
# TS4 600cm-1

falloff_reaction( "tC4H9 (+ M) <=> iC4H8 + H (+ M)",
kf = [8.30000E+013, 0, 38150.4],
kf0 = [1.90000E+041, -7.36, 36631.7],
falloff = Troe(A = 0.293, T3 = 649, T1 =
60000, T2 = 3425.9),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 467
# TS4 600cm-1
falloff_reaction( "tC4H9 + H (+ M) <=> iC4H10 (+ M)",
kf = [2.40000E+013, 0, 0],
kf0 = [1.47000E+061, -12.94, 8000],
falloff = Troe(A = 0, T3 = 1456.4, T1 = 1000,
T2 = 10000.5),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 468
# TS4 eq 1 atm
reaction( "tC4H9 + H <=> iC3H7 + CH3", [2.60000E+036,
-6.12, 25640])

# Reaction 469
# TS4
reaction( "tC4H9 + H <=> iC4H8 + H2", [5.42000E+012,
0, 0])

# Reaction 470
# TS4
reaction( "tC4H9 + O <=> iC4H8 + OH", [1.80000E+014,
0, 0])

# Reaction 471
# TS4
reaction( "tC4H9 + O <=> CH3COCH3 + CH3",
[1.80000E+014, 0, 0])

# Reaction 472
# TS4
reaction( "tC4H9 + OH <=> iC4H8 + H2O",
[1.80000E+013, 0, 0])

# Reaction 473
# TS4
reaction( "tC4H9 + O2 <=> iC4H8 + HO2",
[4.80000E+011, 0, 0])

# Reaction 474
# TS4

```

```

reaction( "tC4H9 + H2O <=> CH3 + CH3COCH3 + OH",
[1.80000E+013, 0, 0])

# Reaction 475
# TS4
reaction( "tC4H9 + HCO <=> iC4H10 + CO",
[6.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 476
# TS4
reaction( "tC4H9 + CH3 <=> iC4H8 + CH4",
[3.80000E+015, -1, 0])

# Reaction 477
# =C3H8+H
reaction( "CH3COCH3 + H <=> H2 + CH2CO + CH3",
[1.30000E+006, 2.54, 6756])

# Reaction 478
# =C3H8+O
reaction( "CH3COCH3 + O <=> OH + CH2CO + CH3",
[1.90000E+005, 2.68, 3716])

# Reaction 479
# =C3H8+OH
reaction( "CH3COCH3 + OH <=> H2O + CH2CO + CH3",
[1.40000E+003, 2.66, 527])

# Reaction 480
# TS1 kinf
reaction( "CH3 + CH3CO <=> CH3COCH3", [4.00000E+015,
-0.8, 0])

# Reaction 481
# Reactions of 1-butene
# =(C3H6+H) TS5 600 cm-1
falloff_reaction( "C4H81 + H (+ M) <=> pC4H9 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 3260.7],
kf0 = [6.26000E+038, -6.66, 7000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1310, T2
= 48097),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 482
# =(C3H6+H) TS5 600 cm-1
falloff_reaction( "C4H81 + H (+ M) <=> sC4H9 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 1559.8],
kf0 = [8.70000E+042, -7.5, 4721.8],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 645.4,
T2 = 6844.3),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 483
# =(C3H6+H) TS5 1 atm
reaction( "C4H81 + H <=> C2H4 + C2H5", [8.00000E+021,
-2.39, 11180])

# Reaction 484
# =(C3H8+H)/2 TS5 k(a)
reaction( "C4H81 + H <=> C4H7 + H2", [6.50000E+005,
2.54, 6756])

# Reaction 485
# Refit to Fontijn kadd
reaction( "C4H81 + O <=> nC3H7 + HCO", [3.30000E+008,
1.45, -402])

# Reaction 486
# Fontijn
reaction( "C4H81 + O <=> C4H7 + OH", [1.50000E+013,
0, 5760],
options = ["duplicate"])

# Reaction 487
# Fontijn
reaction( "C4H81 + O <=> C4H7 + OH", [2.60000E+013,
0, 4470],
options = ["duplicate"])

# Reaction 488
# =(C3H8+OH)/2 TS5
reaction( "C4H81 + OH <=> C4H7 + H2O", [7.00000E+002,
2.66, 527])

# Reaction 489
# =(C3H8+O2)/2 TS5
reaction( "C4H81 + O2 <=> C4H7 + HO2", [2.00000E+013,
0, 50930])

# Reaction 490
# Walker 77 (/2)
reaction( "C4H81 + HO2 <=> C4H7 + H2O2",
[1.50000E+011, 0, 14900])

# Reaction 491
# =(C3H8+CH3)/2 TS5 k(c)
reaction( "C4H81 + CH3 <=> C4H7 + CH4", [4.50000E-
001, 3.65, 7153])

# Reaction 492

```

```

# Reactions of 2-butene
# =(C3H6+H=iC3H7) TS5 600cm-1
falloff_reaction( "C4H82 + H (+ M) <=> sC4H9 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 1559.8],
kfo = [8.70000E+042, -7.5, 4721.8],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 645.4,
T2 = 6844.3),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 493
# =(C3H6+H)*2 TS5 k(a)
reaction( "C4H82 + H <=> C4H7 + H2", [3.400000E+005,
2.5, 2490])

# Reaction 494
# =(C3H6+O)*2 TS5 k(a+b)
reaction( "C4H82 + O <=> C2H4 + CH3CHO",
[2.40000E+008, 1.65, 327])

# Reaction 495
# =(C3H6+OH)*2 TS5
reaction( "C4H82 + OH <=> C4H7 + H2O", [6.20000E+006,
2, -298])

# Reaction 496
# Estimated
reaction( "C4H82 + O2 <=> C4H7 + HO2", [5.00000E+013,
0, 53300])

# Reaction 497
# =(C3H6+HO2)*2 TS5
reaction( "C4H82 + HO2 <=> C4H7 + H2O2",
[1.90000E+004, 2.6, 13910])

# Reaction 498
# =(C3H6+CH3)*2 TS5 k(c)
reaction( "C4H82 + CH3 <=> C4H7 + CH4",
[4.40000E+000, 3.5, 5675])

# Reaction 499
# Reactions of i-butene
# =(C3H6+H=iC3H7) TS5 600 cm-1
falloff_reaction( "iC4H8 + H (+ M) <=> iC4H9 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 3260.7],
kfo = [6.26000E+038, -6.66, 7000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1310, T2
= 48097),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 500
# =(iC4H10+H)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + H <=> iC4H7 + H2", [1.20000E+006,
2.54, 6760])

# Reaction 501
# =(iC4H8+H) TS5 1 atm
reaction( "iC4H8 + H <=> C3H6 + CH3", [8.00000E+021,
-2.39, 11180])

# Reaction 502
# =(C3H6+O) TS5
reaction( "iC4H8 + O <=> CH3 + CH3 + CH2CO",
[1.20000E+008, 1.65, 327])

# Reaction 503
# =(C3H6+O) TS5 k(c)
reaction( "iC4H8 + O <=> iC3H7 + HCO", [3.50000E+007,
1.65, -972])

# Reaction 504
# =(iC4H10+O)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + O <=> iC4H7 + OH", [2.90000E+005,
2.5, 3640])

# Reaction 505
# =(iC4H10+OH)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + OH <=> iC4H7 + H2O",
[1.50000E+008, 1.53, 775])

# Reaction 506
# =(iC4H10+HO2)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + HO2 <=> iC4H7 + H2O2",
[2.00000E+004, 2.55, 15500])

# Reaction 507
# =(iC4H10+O2)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + O2 <=> iC4H7 + HO2",
[2.70000E+013, 0, 50900])

# Reaction 508
# =(iC4H10+CH3)*2/3 TS4
reaction( "iC4H8 + CH3 <=> iC4H7 + CH4", [9.10000E-
001, 3.65, 7150])

# Reaction 509
# Reactions of 1-buten-3-yl
# C4H7 = C4H6+H
! HW 0.1 atm &
# HW 1 atm
1.55E+56 -13.46 50860.0

```

```

reaction( "C4H7 <=> C4H6 + H", [2.28000E+052, -12.01,
51230])

# Reaction 510
# =(nC3H7+H) TS3 600 cm-1
falloff_reaction( "C4H7 + H (+ M) <=> C4H81 (+ M)",
kf = [3.60000E+013, 0, 0],
kf0 = [3.01000E+048, -9.32, 5833.6],
falloff = Troe(A = 0.498, T3 = 1314, T1 =
1314, T2 = 50000),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 511
# Estimated
reaction( "C4H7 + H <=> CH3 + aC3H5", [2.00000E+021,
-2, 11000])

# Reaction 512
# =(nC3H7+H) TS3
reaction( "C4H7 + H <=> C4H6 + H2", [1.80000E+012, 0,
0])

# Reaction 513
# Estimated
reaction( "C4H7 + O2 <=> C4H6 + HO2", [1.00000E+011,
0, 0])

# Reaction 514
# =(nC3H7+HO2) TS3
reaction( "C4H7 + HO2 <=> CH2O + OH + aC3H5",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 515
# =(nC3H7+HCO) TS3
reaction( "C4H7 + HCO <=> C4H81 + CO", [6.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 516
# =(nC3H7+CH3)
reaction( "C4H7 + CH3 <=> C4H6 + CH4", [1.10000E+013,
0, 0])

# Reaction 517
# Reactions of 2-methylpropen-3-yl
# =(aC3H5+H) TS5 600cm-1
falloff_reaction( "iC4H7 + H (+ M) <=> iC4H8 (+ M)",
kf = [2.00000E+014, 0, 0],
kf0 = [1.33000E+060, -12, 5967.8],
falloff = Troe(A = 0.02, T3 = 1096.6, T1 =
1096.6, T2 = 6859.5),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 518
# =(aC3H5+H) TS5 1 atm
reaction( "iC4H7 + H <=> sC3H5 + CH3", [2.60000E+045,
-8.19, 37890])

# Reaction 519
# Estimated
reaction( "iC4H7 + O <=> CH2O + sC3H5",
[9.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 520
# Estimated
reaction( "iC4H7 + HO2 <=> sC3H5 + CH2O + OH",
[4.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 521
# Reactions of propane
# TS3
reaction( "C3H8 + H <=> H2 + nC3H7", [1.30000E+006,
2.54, 6756])

# Reaction 522
# TS3
reaction( "C3H8 + H <=> H2 + iC3H7", [1.30000E+006,
2.4, 4471])

# Reaction 523
# TS3
reaction( "C3H8 + O <=> nC3H7 + OH", [1.90000E+005,
2.68, 3716])

# Reaction 524
# TS3
reaction( "C3H8 + O <=> iC3H7 + OH", [4.76000E+004,
2.71, 2106])

# Reaction 525
# TS3
reaction( "C3H8 + OH <=> nC3H7 + H2O", [1.40000E+003,
2.66, 527])

# Reaction 526
# TS3
reaction( "C3H8 + OH <=> iC3H7 + H2O", [2.70000E+004,
2.39, 393])

# Reaction 527
# TS3

```

```

reaction( "C3H8 + O2 <=> nC3H7 + HO2", [4.00000E+013, [9.60000E+013,
0, 50930]]

# Reaction 528
# TS3
reaction( "C3H8 + O2 <=> iC3H7 + HO2", [4.00000E+013, [2.40000E+013,
0, 47590]]

# Reaction 529
# TS3
reaction( "C3H8 + HO2 <=> nC3H7 + H2O2", [4.76000E+004, 2.55, 16490])

# Reaction 530
# TS3
reaction( "C3H8 + HO2 <=> iC3H7 + H2O2", [9.64000E+003, 2.6, 13910])

# Reaction 531
# TS3
reaction( "C3H8 + CH3 <=> CH4 + nC3H7", [9.03000E-001, 3.65, 7153])

# Reaction 532
# TS3
reaction( "C3H8 + CH3 <=> CH4 + iC3H7", [1.51000E+000, 3.46, 5480])

# Reaction 533
# TS3
reaction( "nC3H7 + H (+ M) <=> C3H8 (+ M)",
kf = [3.60000E+013, 0, 0],
kf0 = [3.01000E+048, -9.32, 5833.6],
falloff_reaction( "nC3H7 + CH3 (+ M) <=> C4H10 (+ M)",
kf = [1.93000E+014, -0.32, 0],
kf0 = [2.68000E+061, -13.24, 6000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1433.9,
T2 = 5328.8),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 534
# TS3 1 atm
reaction( "nC3H7 + H <=> C2H5 + CH3", [3.70000E+024, -2.92, 12505])

# Reaction 535
# TS3
reaction( "nC3H7 + H <=> C3H6 + H2", [1.80000E+012, 0, 0])

# Reaction 536
# TS3 ka+kb
falloff_reaction( "iC3H7 + H (+ M) <=> C3H8 (+ M)",
kf = [2.40000E+013, 0, 0],
kf0 = [1.70000E+058, -12.08, 11263.7],
falloff = Troe(A = 0.649, T3 = 1213.1, T1 = 1213.1, T2 = 13369.7),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

reaction( "nC3H7 + O <=> C2H5 + CH2O", [9.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 537
# TS3
reaction( "nC3H7 + OH <=> C3H6 + H2O", [2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 538
# TS3
reaction( "nC3H7 + O2 <=> C3H6 + HO2", [9.00000E+010, 0, 0])

# Reaction 539
# TS3
reaction( "nC3H7 + HO2 <=> C2H5 + OH + CH2O", [2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 540
# TS3
reaction( "nC3H7 + HCO <=> C3H8 + CO", [6.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 541
# TS3
reaction( "nC3H7 + CH3 <=> CH4 + C3H6", [1.10000E+013, 0, 0])

# Reaction 542
# kinf : TS3 recommendation
# ko: scaled such that Pr(nC3H7+CH3) = Pr(C2H5+CH3)
500cm-1
# Fc: assumed equal to Fc(C2H5+CH3)
falloff_reaction( "nC3H7 + CH3 (+ M) <=> C4H10 (+ M)",
kf = [1.93000E+014, -0.32, 0],
kf0 = [2.68000E+061, -13.24, 6000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1433.9,
T2 = 5328.8),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 543
# Reactions of i-propyl
# TS3 600 cm-1
falloff_reaction( "iC3H7 + H (+ M) <=> C3H8 (+ M)",
kf = [2.40000E+013, 0, 0],
kf0 = [1.70000E+058, -12.08, 11263.7],
falloff = Troe(A = 0.649, T3 = 1213.1, T1 = 1213.1, T2 = 13369.7),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

```

```

# Reaction 544
# TS3 1 atm
reaction( "iC3H7 + H <=> CH3 + C2H5", [1.40000E+028,
-3.94, 15916])

# Reaction 545
# TS3
reaction( "iC3H7 + H <=> C3H6 + H2", [3.20000E+012,
0, 0])

# Reaction 546
# TS3 ka+kb
reaction( "iC3H7 + O <=> CH3CHO + CH3",
[9.60000E+013, 0, 0])

# Reaction 547
# TS3
reaction( "iC3H7 + OH <=> C3H6 + H2O", [2.40000E+013,
0, 0])

# Reaction 548
# TS3
reaction( "iC3H7 + O2 <=> C3H6 + HO2", [1.30000E+011,
0, 0])

# Reaction 549
# TS3
reaction( "iC3H7 + HO2 <=> CH3CHO + CH3 + OH",
[2.40000E+013, 0, 0])

# Reaction 550
# TS3
reaction( "iC3H7 + HCO <=> C3H8 + CO", [1.20000E+014,
0, 0])

# Reaction 551
# TS4, 600cm-1
falloff_reaction( "iC3H7 + CH3 (+ M) <=> iC4H10 (+ M)",
kf = [1.40000E+015, -0.68, 0],
kf0 = [4.16000E+061, -13.33, 3903.4],
falloff = Troe(A = 0.931, T3 = 60000, T1 =
1265.3, T2 = 5469.8),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 552
# TS3
reaction( "iC3H7 + CH3 <=> CH4 + C3H6",
[2.20000E+014, -0.68, 0])

# Reaction 553
# Reactions of propene
# TS5 600 cm-1
falloff_reaction( "C3H6 + H (+ M) <=> nC3H7 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 3260.7],
kf0 = [6.26000E+038, -6.66, 7000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1310, T2
= 48097),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 554
# TS5 600cm-1
falloff_reaction( "C3H6 + H (+ M) <=> iC3H7 (+ M)",
kf = [1.33000E+013, 0, 1559.8],
kf0 = [8.70000E+042, -7.5, 4721.8],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 645.4,
T2 = 6844.3),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 555
# TS5 1 atm
reaction( "C3H6 + H <=> C2H4 + CH3", [8.00000E+021, -
2.39, 11180])

# Reaction 556
# TS5 k(a)
reaction( "C3H6 + H <=> aC3H5 + H2", [1.70000E+005,
2.5, 2490])

# Reaction 557
# TS5 k(b)
reaction( "C3H6 + H <=> sC3H5 + H2", [4.00000E+005,
2.5, 9790])

# Reaction 558
# TS5 k(a+b) tot
reaction( "C3H6 + O <=> CH2CO + CH3 + H",
[1.20000E+008, 1.65, 327])

# Reaction 559
# TS5 k(c)
reaction( "C3H6 + O <=> C2H5 + HCO", [3.50000E+007,
1.65, -972])

# Reaction 560
# TS5 k(d)
reaction( "C3H6 + O <=> aC3H5 + OH", [1.80000E+011,
0.7, 5880])

```



```

# Reaction 561
# TS5 K(f)
reaction( "C3H6 + O <=> sC3H5 + OH", [6.000000E+010,
0.7, 7630])

# Reaction 562
# TS5
reaction( "C3H6 + OH <=> aC3H5 + H2O", [3.100000E+006,
2, -298])

# Reaction 563
# TS5
reaction( "C3H6 + OH <=> sC3H5 + H2O", [1.100000E+006,
2, 1450])

# Reaction 564
# TS5
reaction( "C3H6 + H2O <=> aC3H5 + H2O2",
[9.600000E+003, 2.6, 13910])

# Reaction 565
# TS5 600cm-1
falloff_reaction( "C3H6 + CH3 (+ M) <=> sC4H9 (+ M)",
kf = [1.700000E+011, 0, 7403.6],
kfo = [2.310000E+028, -4.27, 1831],
falloff = Troe(A = 0.565, T3 = 60000, T1 =
534.2, T2 = 3007.2),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 566
# TS5 600cm-1
falloff_reaction( "C3H6 + CH3 (+ M) <=> iC4H9 (+ M)",
kf = [9.600000E+010, 0, 8003.6],
kfo = [1.300000E+028, -4.27, 2431.1],
falloff = Troe(A = 0.565, T3 = 60000, T1 =
534.2, T2 = 3007.2),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 567
# TS5 K(c)
reaction( "C3H6 + CH3 <=> aC3H5 + CH4",
[2.200000E+000, 3.5, 5675])

# Reaction 568
# TS5 k(e)
reaction( "C3H6 + CH3 <=> sC3H5 + CH4", [8.400000E-
001, 3.5, 11660])

# Reaction 569
# TS5 600cm-1
falloff_reaction( "aC3H5 + H (+ M) <=> C3H6 (+ M)",
kf = [2.000000E+014, 0, 0],
kfo = [1.330000E+060, -12, 5967.8],
falloff = Troe(A = 0.02, T3 = 1096.6, T1 =
1096.6, T2 = 6859.5),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 570
# TS5 k(c)
reaction( "aC3H5 + H <=> aC3H4 + H2", [1.800000E+013,
0, 0])

# Reaction 571
# TS5
reaction( "aC3H5 + O <=> C2H3CHO + H", [6.000000E+013,
0, 0])

# Reaction 572
# TS5, 1 atm
reaction( "aC3H5 + OH <=> C2H3CHO + H + H",
[4.200000E+032, -5.16, 30126])

# Reaction 573
# TS5
reaction( "C2H3 + HCO <=> C2H3CHO", [1.800000E+013, 0,
0])

# Reaction 574
# =C2H4+H (kinf)
reaction( "C2H3CHO + H <=> C2H4 + HCO",
[1.080000E+012, 0.454, 1820])

# Reaction 575
# =CH2O+O
reaction( "C2H3CHO + O <=> C2H3 + OH + CO",
[3.000000E+013, 0, 3540])

# Reaction 576
# =C2H4+O
reaction( "C2H3CHO + O <=> CH2O + CH2CO",
[1.900000E+007, 1.8, 220])

# Reaction 577
# =CH2O+OH
reaction( "C2H3CHO + OH <=> C2H3 + H2O + CO",
[3.430000E+009, 1.18, -447])

# Reaction 578

```

```

# TS5 k(a)
reaction( "aC3H5 + OH <=> aC3H4 + H2O",
[6.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 579
# Bozzelli, 1 atm
reaction( "aC3H5 + O2 <=> aC3H4 + HO2",
[4.99000E+015, -1.4, 22428])

# Reaction 580
# Bozzelli, 1 atm
reaction( "aC3H5 + O2 <=> CH3CO + CH2O",
[1.19000E+015, -1.01, 20128])

# Reaction 581
# Bozzelli, 1 atm
reaction( "aC3H5 + O2 <=> C2H3CHO + OH",
[1.82000E+013, -0.41, 22859])

# Reaction 582
# CEC
reaction( "aC3H5 + HO2 <=> C3H6 + O2", [2.66000E+012,
0, 0])

# Reaction 583
# CEC
reaction( "aC3H5 + HO2 <=> OH + C2H3 + CH2O",
[6.63000E+012, 0, 0])

# Reaction 584
# TS5
reaction( "aC3H5 + HCO <=> C3H6 + CO", [6.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 585
# aC3H5+CH3(+M) = C4H81(+M) 1.00E+14 -0.32 -262.3
! TS5 600cm-1
# LOW / 3.91E+60 -12.81 6250.0
# TROE / 0.104 1606.0 60000.0
6118.4 /
# H2/2/ H2O/6/ CH4/2/ CO/1.5/ CO2/2/ C2H6/3/ AR/0.7/
# TS5 300CM-1
falloff_reaction( "aC3H5 + CH3 (+ M) <=> C4H81 (+ M)",
kf = [1.00000E+014, -0.32, -262.3],
kfo = [3.51000E+060, -12.97, 6000],
falloff = Troe(A = 0.896, T3 = 60000, T1 =
1606, T2 = 6118.4),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 586
# TS5 k(a)
reaction( "aC3H5 + CH3 <=> aC3H4 + CH4",
[3.00000E+012, -0.32, -131])

# Reaction 587
# TW 500 cm-1
falloff_reaction( "aC3H4 + H (+ M) <=> aC3H5 (+ M)",
kf = [1.20000E+011, 0.69, 3006.3],
kfo = [5.74000E+043, -7.67, 7000],
falloff = Troe(A = 0.237, T3 = 987.3, T1 =
60000, T2 = 7028.3),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 588
# Reactions of propen-2-yl
# PW
reaction( "sC3H5 + H <=> pC3H4 + H2", [3.34000E+012,
0, 0])

# Reaction 589
# Estimated
reaction( "sC3H5 + O <=> CH3 + CH2CO", [6.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 590
# Estimated
reaction( "sC3H5 + OH <=> CH3 + CH2CO + H",
[5.00000E+012, 0, 0])

# Reaction 591
# PW
reaction( "sC3H5 + O2 <=> CH3 + CO + CH2O",
[4.34000E+012, 0, 0])

# Reaction 592
# Estimated
reaction( "sC3H5 + HO2 <=> CH3 + CH2CO + OH",
[2.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 593
# Estimated
reaction( "sC3H5 + HCO <=> C3H6 + CO", [9.00000E+013,
0, 0])

# Reaction 594
# PW
reaction( "sC3H5 + CH3 <=> pC3H4 + CH4",
[1.00000E+011, 0, 0])

```

```

# Reaction 595
# PW P
reaction( "sC3H5 + CH3 <=> iC4H8", [2.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 596
# PW P
reaction( "pC3H4 + H <=> sC3H5", [6.50000E+012, 0,
2000])

# Reaction 597
# pC3H4+H = sC3H5          2.00E+13    0.00    2000.0
! Estimated
# Reactions of CH3CHO
# CEC
reaction( "CH3CHO + O2 <=> CH3CO + HO2",
[3.00000E+013, 0, 39100])

# Reaction 598
# CEC
reaction( "CH3CHO + OH <=> CH3CO + H2O",
[2.35000E+010, 0.73, -1110])

# Reaction 599
# CEC
reaction( "CH3CHO + H <=> CH3CO + H2", [4.10000E+009,
1.16, 2400])

# Reaction 600
# CEC
reaction( "CH3CHO + O <=> CH3CO + OH", [5.80000E+012,
0, 1800])

# Reaction 601
# CEC
reaction( "CH3CHO + CH3 <=> CH3CO + CH4", [2.00000E-
006, 5.6, 2460])

# Reaction 602
# Reactions of CH3CO
# TS1
three_body_reaction( "CH3CO + M <=> CH3 + CO + M",
[8.70000E+042, -8.62, 22420],
efficiencies = " AR:0.7  C2H6:3  CH4:2  CO:1.5
CO2:2  H2:2  H2O:6 ")

# Reaction 603
# TS1
reaction( "CH3CO + H <=> CH3 + HCO", [9.60000E+013,
0, 0])

# Reaction 594
# CEC
reaction( "CH3CO + O <=> CH2CO + OH", [3.90000E+013,
0, 0])

# Reaction 605
# CEC
reaction( "CH3CO + O <=> CH3 + CO2", [1.50000E+014,
0, 0])

# Reaction 606
# TS1
reaction( "CH3CO + OH <=> CH2CO + H2O",
[1.20000E+013, 0, 0])

# Reaction 607
# TS1
reaction( "CH3CO + OH <=> CH3 + CO + OH",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 608
# TS1
reaction( "CH3CO + HO2 <=> CH3 + CO2 + OH",
[3.00000E+013, 0, 0])

# Reaction 609
# TS1
reaction( "CH3CO + H2O2 <=> CH3CHO + HO2",
[1.80000E+011, 0, 8226])

# Reaction 610
# Recombination reactions of C1 and C2 species
# TS1 kinf (to be RRKMd)
reaction( "CH3 + HCO <=> CH3CHO", [1.80000E+013, 0,
0])

# Reaction 611
# DW 1 atm
reaction( "CH3 + C2H2 <=> ac3H4 + H", [6.74000E+019,
-2.08, 31591])

# Reaction 612
# DW 1 atm
reaction( "CH3 + C2H2 <=> ac3H5", [2.61000E+046, -
9.82, 36951])

# Reaction 613
# TS1 600cm-1
falloff_reaction( "CH3 + C2H3 (+ M) <=> C3H6 (+ M)",
kf = [2.50000E+013, 0, 0],
kf0 = [4.27000E+058, -11.94, 9769.8],

```

```

# kinf: -0.5 T power = CH3+C2H5, kinf(300K) = TS1
recommendation
# ko: scaled such that Pr(C2H5+C2H5) = Pr(CH3+C2H5) at
(T,P), 500 cm-1
# Fc: assumed equal to Fc(CH3+C2H5)
falloff_reaction("C2H5 + C2H5 (+ M) <=> C4H10 (+ M)",
kf = [1.88000E+014, -0.5, 0],
kfo = [2.61000E+061, -13.42, 60000],
falloff = Troe(A = 1, T3 = 1000, T1 = 1433.9,
T2 = 5328.8),
efficiencies = " AR:0.7 C2H6:3 CH4:2 CO:1.5
CO2:2 H2:2 H2O:6 ")

# Reaction 622
# PW Pitz and Westbrook
# HW Wang RRMK calcl
# CEC EC compilation
# TS1 Tsang, methane compilation
# TS3 Tsang, propane compilation
# TS4 Tsang, isobutane compilation
# TS5 Tsang, propene compilation
# TW Tsang, W. and Walker, J. A. J. Phys. Chem.
96:8378-8384 (1992).
# CW Cohen, N. and Westbrook, K. R., Int. J. Chem.
Kinet. 18:99 (1986)
# C Cohen, N. Int. J. Chem. Kinet. 23:397-417
(1991)
# KP Kerr and Parsonage 1972 review
# Cvetanovic Cvetanovic, R.J. J. Phys. Chem. Ref.
Data 16:261, 1987.
# GUR Gurvich, L. V., Veyts, I. V., and Alcock, C.
B. Eds. Thermodynamic
# Properties of Individual Substances, 3rd ed.,
Nauka, Moscow, 1978-1982.
# (NIST Special Database 5. IVTANTERMO-PC, NIST,
Gaithersburg, MD 20899).
#
#####
#####
#####
#####
# Fe chemistry
#
# For details about the reactions, and references for
the reactions,
# see Rumminger et al., Combustion and Flame 116
(1-2)
# the catalytic cycle (scavenging) reactions
# rates increased on the basis of uncertainty of
measurements (see J&J paper)
# the forward rate is specified, the reverse
calculated from
# thermodynamics

```

```

reaction( "FEC5O5 => FEC4O4 + CO", [2.00000E+015, 0,
40000])

# Reaction 623
reaction( "FEC4O4 + CO => FEC5O5", [3.50000E+010, 0,
0])

# Reaction 624
reaction( "FEC4O4 => FEC3O3 + CO", [3.00000E+015, 0,
5000])

# Reaction 625
reaction( "FEC3O3 + CO => FEC4O4", [1.30000E+013, 0,
0])

# Reaction 626
reaction( "FEC3O3 => FEC2O2 + CO", [3.00000E+015, 0,
32000])

# Reaction 627
reaction( "FEC2O2 + CO => FEC3O3", [1.80000E+013, 0,
0])

# Reaction 628
reaction( "FEC2O2 => FECO + CO", [3.00000E+015, 0,
23000])

# Reaction 629
reaction( "FECO + CO => FEC2O2", [1.50000E+013, 0,
0])

# Reaction 630
# Krestinin, E may be higher<check
three_body_reaction( "FECO + M => FE + CO + M",
[6.00000E+014, 0, 20500])

# Reaction 631
three_body_reaction( "FE + CO + M => FECO + M",
[1.00000E+015, 0, 0])

# Reaction 632
reaction( "FECO + O => FE + CO2", [1.00000E+014, 0,
0])

# Reaction 633
# *****Test*****
# ***** Fe atoms reactions *****
three_body_reaction( "FE + O + M <=> FEO + M",
[1.00000E+017, 0, 0])

# Reaction 634
three_body_reaction( "FE + OH + M <=> FEOH + M",
[1.00000E+017, 0, 0])

# Reaction 635
three_body_reaction( "FE + H + M <=> FEH + M",
[1.00000E+015, 0, 0])

# Reaction 636
# Fontijn
reaction( "FE + O2 <=> FEO + O", [1.20000E+014, 0,
20000])

# Reaction 637
# zaslanko
falloff_reaction( "FE + O2 (+ M) <=> FEO2 (+ M)",
kf = [2.00000E+013, 0, 0],
kfo = [1.50000E+018, 0, 4000])

# Reaction 638
# fit to Zaslanko and 94HEL/PLA2, 288-592K
# ***** FeO reactions *****
three_body_reaction( "FEO + O + M <=> FEO2 + M",
[1.00000E+016, 0, 0])

# Reaction 639
three_body_reaction( "FEO + H + M <=> FEOH + M",
[1.00000E+017, 0, 0])

# Reaction 640
# increasing leads to decomposition
three_body_reaction( "FEO + OH + M <=> FEOOH + M",
[5.00000E+017, 0, 0])

# Reaction 641
# multiplied by 3
# J & J 1974 * 3
reaction( "FEO + H2O <=> FEO2H2", [1.62600E+013, 0,
0])

# Reaction 642
# X3 FEO+H2O=FEO2H2
# !Jen-J
# FEO+H2O+M=FEO2H2+M
# !
# >>>
reaction( "FEO + H <=> FE + OH", [1.00000E+014, 0,
6000])

# Reaction 643
reaction( "FEO + CH3 <=> FE + CH3O", [1.00000E+014,
0, 12000])

```

```

# Reaction 644
# >FEO + H2=FE + H2O          2.0E13      0.      1200.
!Jen, J.C.S Faraday II,1980,76:1494-1515(?)
# >>>J-J reaction, K is changed (?)
reaction( "FEO + H2 <=> FE + H2O", [1.00000E+013, 0,
5000])

# Reaction 645
# ***** FeO2 reactions *****
# FEO2+H2+M=FeO2H2+M          1.E15      0.      0.
!>>>?
three_body_reaction( "FEO2 + H + M <=> FEOOH + M",
[1.00000E+017, 0, 0])

# Reaction 646
reaction( "FEO2 + H <=> FEO + OH", [1.00000E+014, 0,
15000])

# Reaction 647
# decreased, reverse reaction is working
reaction( "FEO2 + OH <=> FEOH + O2", [1.00000E+013,
0, 12000])

# Reaction 648
reaction( "FEO2 + O <=> FEO + O2", [1.50000E+014, 0,
1500])

# Reaction 649
# ***** FeOH reactions *****
# >>>bilo 1.E18, may be no influence
three_body_reaction( "FEOH + O + M <=> FEOOH + M",
[1.00000E+018, 0, 0])

# Reaction 650
# Jen, J.C.S Faraday II,1980,76:1494-1515
reaction( "FEOH + OH <=> FEO2H2", [6.00000E+011, 0,
0])

# Reaction 651
# FEOH + OH + M= FEO2H2+M      1.0E17      0.      0.
!>>>,it was decreased,decomposition is observed
# Jen, J.C.S Faraday II,1980,76:1494-1515
reaction( "FEOH + OH <=> FEO + H2O", [3.00000E+012,
0, 2000])

# Reaction 652
# FEOH + OH = FEO + H2O
!>>> <
# >>>

reaction( "FEOH + O <=> FE + HO2", [3.00000E+013, 0,
21000])

# Reaction 653
# >>> <
reaction( "FEOH + O <=> FEO + OH", [5.00000E+013, 0,
1500])

# Reaction 654
# >>> <
reaction( "FEOH + CH3 <=> FEO + CH4", [5.00000E+013,
0, 1500])

# Reaction 655
# FEOH+CH3=FEO+CH3OH          1.E13      0.      7000.
!total new
# Jen <
reaction( "FEOH + H <=> FE + H2O", [1.20000E+012, 0,
1200])

# Reaction 656
# FEOH+H=FE+H2O              1.E13      0.      1000.
! <
# multiplied by 5
# Jen * 5 <
reaction( "FEOH + H <=> FEO + H2", [1.50000E+014, 0,
1600])

# Reaction 657
# X5 FEOH+H=FEO+H2          3.E13      0.      1600.
!Jen <
# ***** FeO(OH) reactions *****
three_body_reaction( "FEOOH + H + M <=> FEO2H2 + M",
[1.00000E+016, 0, 0])

# Reaction 658
reaction( "FEOOH + CH3 <=> FEO + CH3OH",
[2.00000E+013, 0, 11000])

# Reaction 659
reaction( "FEOOH + H <=> FEO + H2O", [2.00000E+013,
0, 6000])

# Reaction 660
reaction( "FEOOH + H <=> FEO2 + H2", [5.00000E+013,
0, 8000])

# Reaction 661
reaction( "FEOOH + H <=> FEOH + OH", [4.00000E+013,
0, 9000])

```

```

# Reaction 662
reaction( "FEOOH + OH <=> FEOH + HO2", [3.00000E+013,
0, 40000])

# Reaction 663
reaction( "FEOOH + OH <=> FEO2 + H2O", [5.00000E+013,
0, 50001])

# Reaction 664
reaction( "FEOOH + O <=> FEOH + O2", [5.00000E+013,
0, 80001])

# Reaction 665
reaction( "FEOOH + O <=> FEO + HO2", [1.00000E+013,
0, 30000])

# Reaction 666
reaction( "FEOOH + O <=> FEO2 + OH", [5.00000E+013,
0, 70001])

# Reaction 667
# ***** Fe(OH)2 reactions *****
# multiplied by 3
# Jen * 3
reaction( "FEO2H2 + H <=> FEOH + H2O", [1.99000E+014,
0, 600])

# Reaction 668
# X3 FEO2H2+H=FEOH+H2O      6.6E13      0.      600.
!Jen
# >>>it was decreased,reverse is working, 5.E13,17000.
reaction( "FEO2H2 + OH <=> FEOOH + H2O",
[1.00000E+013, 0, 18000])

# Reaction 669
reaction( "FEO2H2 + CH3 <=> FEOH + CH3OH",
[1.00000E+013, 0, 23000])

# Reaction 670
# ***** FeH reactions *****
three_body_reaction( "FEH + O + M <=> FEOH + M",
[1.00000E+015, 0, 0])

# Reaction 671
three_body_reaction( "FEH + O2 + M <=> FEOOH + M",
[1.00000E+015, 0, 0])

# Reaction 672
# !
reaction( "FEH + O2 <=> FEOH + O", [1.00000E+014, 0,
10000])

# Reaction 673
reaction( "FEH + H <=> FE + H2", [5.00000E+013, 0,
0])

# Reaction 674
reaction( "FEH + O <=> FE + OH", [1.00000E+014, 0,
0])

# Reaction 675
reaction( "FEH + OH <=> FE + H2O", [1.00000E+014, 0,
0])

# Reaction 676
reaction( "FEH + CH3 <=> CH4 + FE", [1.00000E+014, 0,
0])

# Reaction 677
# ferrocene decomposition
# from Lewis and Smith, J. Am. Chem. Soc. 106, 4650-
4651, 1984
reaction( "FEC10H10 <=> FE + C5H5 + C5H5",
[2.20000E+016, 0, 82260])

```

B. Eingabedatei für die Gleichgewichtsberechnungen

Die nachfolgende Eingabedatei ist ähnlich aufgebaut wie Anhang A, allerdings ohne Informationen zu Reaktionen, weil diese zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht benötigt werden. Zunächst sind die berücksichtigten Elemente und Spezies aufgelistet. Anschließend folgen für jede Spezies die thermodynamischen Daten in Form der Koeffizienten für die NASA-Polynome. Abschließend sind die benötigten Konstanten zur Berechnung der Transportdaten angegeben.


```

# This is the NASA thermodynamic database, which is available for
# download
# from http://www.galcit.caltech.edu/EDL/public/thermo.html. The original
# sources are
#
# S. Gordon and B.J. McBride, "Computer Program for Calculation of
# Complex
# Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and
# Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations", NASA Report SP-273,
# 1971.
#
# B.J. McBride, S. Gordon, and M.A. Reno, "Coefficients for Calculating
# Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species", NASA
# Report TM-4513, October 1993.
# 'mmc: H O H2 OH H2O HO2 CH3 O2 CH4 CH3OH CH3O',
# "" "mmc: O2 H H2 O OH
#
#      HO2 H2O H2O2 CO CO2 HCO CH3 CH4 C2H6 CH2O
#      C2H5 CH2 CH CH3O CH3OH CH2OH SCH2 C2H2 C2H4
#
# C3H3      C3H6 C3H8 IC3H7 NC3H7 CH2CO C2H3 CH3HCO C2H4O2H
#
# CH2HCO C2H
#
# AC3H5 SC3H5      CHOCHO AC3H4 C4H4 C4H6 HCCO HCCOH C2H2OH PC3H4
#
# TC3H5 C3H6O      IC4H3 C4H2 C2 CHOCO C2H4O C2H3O CH3CO C2O
#
# C3H3O C2H3CO IC4H7      BUTYNE C3H5O2 C3H5O ACROL C5H6C C3H4O2H C3H4O
#
#      C3H4OH C3H2 NC4H3 C6H615 UC4H8 MEALL C2C4H8
#
# T2C4H8 SC4H9 PC4H9      NC4H5 IC4H5 C6H6 H2C4O C4H HEX1245 MC6H6
#
# FULVENE C6H10 C6H9      C6H9CY2 CHD13 CYC5H8 C6H7C C6H5 C6H5O C5H5
#
# C6H5OH PHC2H      IC5H5O C5H4OH C5H4O TOLUEN PHCH2 PHHCO PHCH2OH
#
# PHCO PHC2H5 PHC2H4      C AR N2""
#
# -----
# -----
#
ideal_gas(name = "irongas",
elements = " Fe O H C N Ar ",
species = ["mmc: O2 H H2 O OH HO2 H2O H2O2 CO CO2 HCO CH3
",
"mmc: CH4 C2H6 CH2O C2H5 CH2 CH CH3O CH3OH NC3H7 CH2CO C2H3 CH3OH CH2OH
SCH2 C2H2 C2H4",
"mmc: C3H3 C3H6 C3H8 IC3H7 NC3H7 CH2CO C2H3
CH3HCO C2H4O2H CH2HCO C2H ",
" FeC5O5 FeCp2 Fe FeO FeO2 FeOH Fe(OH)2 Fe(O)OH FeH ",
"mmc: CHOCHO AC3H4 C4H4 C4H6 HCCO HCCOH C2H2OH
PC3H4 AC3H5 SC3H5 ",
"mmc: IC4H3 C4H2 C2 CHOCO C2H4O C2H3O CH3CO C2O
TC3H5 C3H6O ",
"mmc: BUTYNE C3H5O2 C3H5O ACROL C5H6C C3H4O2H
C3H4O C3H3O C2H3CO IC4H7 ",
"mmc: C3H4OH C3H2 NC4H3 C6H615 UC4H8 MEALL C2C4H8
T2C4H8 SC4H9 PC4H9 "],
transport = 'mix',
initial_state = state(temperature = 298.150,
pressure = OneAtm, mole_fractions='FeCp2:0.01
H2:0.99'),
options = ['skip_undeclared_elements',
'skip_undeclared_species'] )

ideal_gas(name = "irongw",
elements = " Fe O H C N Ar ",
species = ["mmc: O2 H H2 O OH HO2 H2O CO CO2 CH3 ",
"mmc: CH4 C2H6 CH2O C2H5 CH2 CH CH3O CH3OH C2H2
C2H4",
"mmc: C3H6 C3H8 CH2CO ",
" FeC5O5 FeCp2 Fe FeO FeO2 FeOH Fe(OH)2 Fe(O)OH FeH
FeCO Fe2 Fe3 Fe4",
"mmc: AC3H4 C4H4 C4H6 PC3H4 AC3H5 ",
"mmc: C4H2 C2 ",
"mmc: IC5H5O C5H4OH C5H4O TOLUEN PHCH2 PHHCO
PHCH2OH PHCO PHC2H5 PHC2H4 ",
"mmc: C AR N2 "],
stoichiometric_solid(name = "alron",
elements = "Fe",
species = "Fe(a)",
density = (7.86, 'g/cm3'),
initial_state = state(temperature = 298.150,
pressure = OneAtm)
)

stoichiometric_solid(name = "ciron",
elements = "Fe",
species = "Fe(c)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "dlron",
elements = "Fe",
species = "Fe(d)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_liquid(name = "liron",
elements = "Fe",
species = "Fe(l)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "FeOs",

```

```

"mmc: NC4H5 IC4H5 C6H6 H2C4O C4H HEX1245 MC6H6
FULVENE C6H10 C6H9 ",
"mmc: C6H9CY2 CHD13 CYC5H8 C6H7C C6H5 C6H5O C5H5
C6H5OH PHC2H STYREN ",
"mmc: IC5H5O C5H4OH C5H4O TOLUEN PHCH2 PHHCO
PHCH2OH PHCO PHC2H5 PHC2H4 ",
"mmc: C AR N2 "],
reactions = ['mmc: all','all'],
transport = 'mix',
initial_state = state(temperature = 298.150,
pressure = OneAtm, mole_fractions='FeCp2:0.01
H2:0.99'),
options = ['skip_undeclared_elements',
'skip_undeclared_species'] )

ideal_gas(name = "irongw",
elements = " Fe O H C N Ar ",
species = ["mmc: O2 H H2 O OH HO2 H2O CO CO2 CH3 ",
"mmc: CH4 C2H6 CH2O C2H5 CH2 CH CH3O CH3OH C2H2
C2H4",
"mmc: C3H6 C3H8 CH2CO ",
" FeC5O5 FeCp2 Fe FeO FeO2 FeOH Fe(OH)2 Fe(O)OH FeH
FeCO Fe2 Fe3 Fe4",
"mmc: AC3H4 C4H4 C4H6 PC3H4 AC3H5 ",
"mmc: C4H2 C2 ",
"mmc: IC5H5O C5H4OH C5H4O TOLUEN PHCH2 PHHCO
PHCH2OH PHCO PHC2H5 PHC2H4 ",
"mmc: C AR N2 "],
stoichiometric_solid(name = "alron",
elements = "Fe",
species = "Fe(a)",
density = (7.86, 'g/cm3'),
initial_state = state(temperature = 298.150,
pressure = OneAtm)
)

stoichiometric_solid(name = "ciron",
elements = "Fe",
species = "Fe(c)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "dlron",
elements = "Fe",
species = "Fe(d)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_liquid(name = "liron",
elements = "Fe",
species = "Fe(l)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "FeOs",

```

```

elements = "Fe O",
species = "FeO(s)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_liquid(name = "FeOL",
elements = "Fe O",
species = "FeO(L)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "Fe2O3s",
elements = "Fe O",
species = "Fe2O3(s)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "Fe3O4s",
elements = "Fe O",
species = "Fe3O4(s)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "FeOH_2s",
elements = "Fe O H",
species = "Fe(OH)2(s)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

stoichiometric_solid(name = "FeOH_3s",
elements = "Fe O H",
species = "Fe(OH)3(s)",
density = (7.86, 'g/cm3')
)

ideal_interface(name = "Fe_surf",
elements = "Fe",
species = "Fe(S)",
reactions = 'all',
phases = 'irongas airon',
site_density = (2.0e-9, 'mol/cm2'),
initial_state = state(temperature = 1200.0,
coverages = 'Fe(S):1'))

#Achtung site density etwa abgeschaetzt!! BA

species(name = 'Fe(S)',
atoms = 'Fe:1',
thermo = const_cp() )

```

```

#-----
# Thermodat/Transportdat
#-----
-----

species(name = "Fe",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 1.707444280E+00, 1.063392240E-02,
-2.761181710E-05, 2.809178540E-08, -1.012198240E-11,
4.918437250E+04, 9.808110990E+00] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 3.261979700E+00, -1.055825330E-03,
5.929069980E-07, -1.071894550E-10, 7.480644020E-15,
4.909698730E+04, 3.524438940E+00] ),
),
transport = gas_transport(
geom = "atom",
diam = 4.3,
well_depth = 3000.00)

# note = "J 3 /78"
)

species(name = "Fe+",
atoms = " Fe:1 E:-1 ",
thermo = (
NASA( [ 298.15, 1000.00], [ 2.764181060E+00, 2.869482380E-03,
-7.6123356510E-06, 8.181833340E-09, -3.117921990E-12,
1.411590390E+05, 5.539979810E+00] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 3.336023990E+00, -2.725492620E-04,
8.054403440E-09, 1.512290890E-11, -1.433765950E-15,
1.410364550E+05, 2.864769680E+00] )
),
# note = "J 6/84"
)

species(name = "Fe-",
atoms = " Fe:1 E:1 ",
thermo = (
NASA( [ 298.15, 1000.00], [ 1.521745100E+00, 9.796731930E-03,
-2.110786700E-05, 1.848209030E-08, -5.895371340E-12,
4.657102150E+04, 1.086833850E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 3.363105860E+00, -8.293750420E-04,
3.124262410E-07, -5.200683550E-11, 3.178752410E-15,
4.635643070E+04, 2.768024210E+00] )
),
# note = "J 6/84"
)

species(name = "FeC5O5",
atoms = " Fe:1 C:5 O:5 ",
thermo = (
NASA( [ 270.00, 1000.00], [ 6.606546000E+00, 7.504212900E-02,
-1.220127500E-04, 1.005537800E-07, -3.226097300E-11,
-9.195143800E+04, -2.576006210E+00] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.116402100E+01, 1.033310300E-02,
-4.331093600E-06, 8.204749700E-10, -5.777387400E-14,

```

```

-9.488893400E+04, -7.207365200E+01] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 6.0,
    well_depth = 530.00,
    dipole = .00,
    rot_relax = 2.00),
# note = "J 3 /78"
)

species(name = "FeCp2",
atoms = " Fe:1 C:10 H:10 ",
thermo = const_cp( t0 = (298.15,'K'),
h0 = (2.3170E+02,'kJ/mol'),
s0 = (463.0,'J/mol/K'),
cp0 = (236.95,'J/mol/K')
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 6.0,
    well_depth = 530.00,
    dipole = .00,
    rot_relax = 2.00)
# note = "NistWebbook etwa"
)

species(name = "FeCl",
atoms = " Fe:1 Cl:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.788582600E+00, 4.367801100E-03,
-6.692232800E-06, 4.170745400E-09, -8.468677300E-13,
2.892009700E+04, 8.353367560E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 4.694066900E+00, 1.160407800E-04,
-2.084017500E-08, -1.762655600E-12, 5.231381400E-16,
2.879034400E+04, 4.193555060E+00] )
),
# note = "J 6 /65"
)

species(name = "FeCl2",
atoms = " Fe:1 Cl:2 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 5.455750500E+00, 7.963292700E-03,
-1.259396400E-05, 8.997673400E-09, -2.324236300E-12,
-1.884429700E+04, 3.022842190E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 6.949260100E+00, 5.337164100E-04,
7.022120700E-08, -6.147549000E-11, 6.793314300E-15,
-1.904583200E+04, -3.759514410E+00] )
),
# note = "J12 /70"
)

species(name = "FeCl3",
atoms = " Fe:1 Cl:3 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 7.561487300E+00, 9.733824900E-03,

```

```

-1.554330500E-05, 1.118636800E-08, -3.002299800E-12,
-3.301362400E+04, -3.985832030E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 9.777110600E+00, 2.442136200E-04,
-1.031399400E-07, 1.920742600E-11, -1.317929900E-15,
-3.343957000E+04, -1.454914630E+01] )
),
# note = "J 6 /65"
)

species(name = "FeOH",
atoms = " Fe:1 O:1 H:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 270.00, 1000.00], [ 6.1740000E+00, 3.3070000E-04,
3.397000000E-07, 4.84800000E-11, -1.0310000E-14,
1.084290E+04, -5.0980000E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 6.174E+00, 3.307E-04,
3.39700E-07, 4.84800E-11, -1.03100E-14,
1.084290E+04, -5.098E+00] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.4,
    well_depth = 400.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 1.00),
# note = "rumm98"
)

species(name = "FeO2",
atoms = " Fe:1 O:2 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.705574400E+00, 1.798301800E-002,
-2.793129400E-005, 2.160866300E-008, -6.664899600E-012,
8.47239400E+003, 1.802522300E+001] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 6.552135000E+00, -1.100258000E-004,
3.953371900E-007, -1.517091200E-010, 1.532513300E-014,
7.334193200E+003, -5.940501600E+000] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.4,
    well_depth = 400.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 1.00),
# note = "GUR"
)

species(name = "Fe(O)OH",
atoms = " Fe:1 O:2 H:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 290.00, 1000.00], [ 2.4829239E+00, 2.0384658E-02,
-2.8777164E-05, 2.016144E-8, -5.5517523E-12,
7.1264555E+02, 1.44486376E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 7.0707885E+00, 2.243515E-03,
-7.123048E-07, 1.0388333E-10, -5.7128122E-15,
-2.5441932E+02, -7.83515248E+00] )
),

```

```

transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.4,
    well_depth = 400.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 1.00),
# note = "rumm98, angepasst von S. Staude"
)

```

```

species(name = "FeH",
atoms = " Fe:1 H:1",
thermo = (
    NASA( [ 290.00, 1000.00], [ 3.1655E00 , 0.0012E00 ,
        0.000003E00, 1.E-11, 0.0E00 ,
        6.039063E+04 , 8.681158E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 3000.00], [ 3.1655, 0.0012 ,
        0.0000003, 1.0E-11, 0.0E00 ,
        6.039063E+04 , 8.681158E+00] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 4.3,
    well_depth = 3000.00,
    dipole = 0.70,
    rot_relax = 1.00),
# note = "rumm98"
)

```

```

species(name = "FeO",
atoms = " Fe:1 O:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 3.15485025E+00, 1.79555631E-03,
        2.46261074E-06, -5.81269997E-09, 2.81546834E-12,
        2.91609752E+04, 1.05228246E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 4.30997253E+00, 6.81486661E-05,
        3.94717434E-08, -1.35505550E-12, -4.52203806E-16,
        2.87876176E+04, 4.24936490E+00] )
),
transport = gas_transport(
    geom = "linear",
    diam = 4.3,
    well_depth = 3000.00,
    dipole = 1.70,
    rot_relax = 1.00),
# note = "Ref: Janaf 66 from Burcat.thr"
)

```

```

species(name = "Fe(OH)2",
atoms = " Fe:1 O:2 H:2 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ -1.676679210E+00, 6.169317080E-02,
        -1.207390810E-04, 1.09814136E-07, -3.72857303E-11,
        -4.11289708E+04, 2.96771441E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 8.96261986E+00, 4.20137341E-03,
        -1.61017444E-06, 2.68347090E-10, -1.63497326E-14,
        -4.27994356E+04, -1.86912683E+01] )
),

```

```

transport = gas_transport(
    geom = "nonlinear",
    diam = 4.4,
    well_depth = 600.00,
    dipole = 0.00,
    rot_relax = 1.00),
# note = "Ref: Janaf 66 from Burcat.thr"
)

```

```

species(name = "Fe2CL4",
atoms = " Fe:2 Cl:4 ",
thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.273824200E+01, 1.323555800E-02,
        -2.164187300E-05, 1.599366700E-08, -4.350709700E-12,
        -5.610657900E+04, -1.982474910E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.535750000E+01, 6.420786100E-04,
        2.081773000E-08, -5.158055900E-11, 6.067349500E-15,
        -5.651003700E+04, -3.189658710E+01] )
),
# note = "J12/70"
)

```

```

species(name = "Fe2CL6",
atoms = " Fe:2 Cl:6 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 1.422118080E+01, 4.354859680E-02,
        -9.603901880E-05, 9.374630810E-08, -3.360516260E-11,
        -8.419962650E+04, -2.592446940E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 2.156450310E+01, 4.623490150E-04,
        -1.849520780E-07, 3.201430430E-11, -2.010027370E-15,
        -8.524323750E+04, -5.865381850E+01] )
),
# note = "J 6/65"
)

```

```

species(name = "Fe(a)",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 200.00, 1000.00], [ 2.413374760E+00, -1.577807440E-03,
        2.147013390E-05, -3.801714380E-08, 2.204269840E-11,
        -7.743809980E+02, -1.065602960E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 1042.00], [ 4.690801730E+03, -9.906599910E+00,
        2.694274460E-03, 5.544453210E-06, -3.016598230E-09,
        -1.415475860E+06, -2.492943870E+04] )
),
# note = "J 3/78"
)

```

```

species(name = "Fe(c)",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
    NASA( [ 1184.00, 1000.00], [ 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
        0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
        0.000000000E+00, 0.000000000E+00] ),
    NASA( [ 1000.00, 1665.00], [ 6.101099900E+01, -1.609450610E-01,
        1.683694930E-04, -7.745637020E-08, 1.330912900E-11,

```

```

-1.653354540E+04, -3.137106680E+02] )
)
# note = "J 3 /78"
)

species(name = "Fe(d)",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
NASA( [ 1665.00, 1000.00], [ 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00],
NASA( [ 1000.00, 1809.00], [ -4.359046980E+02, 7.684894480E-01,
-4.468988920E-04, 8.670709130E-08, 0.000000000E+00,
1.879255340E+05, 2.450576190E+03] )
)
# note = "J 3 /78"
)

species(name = "Fe(L)",
atoms = " Fe:1 ",
thermo = (
NASA( [ 1809.00, 1000.00], [ 0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00],
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 5.535383320E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.274289410E+03, -2.947722710E+01] )
)
# note = "J 3 /78"
)

species(name = "FeC5(L)",
atoms = " Fe:1 C:5 O:5 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 2.811845000E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.005248300E+05, -1.196654100E+02] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.811845000E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.005248300E+05, -1.196654100E+02] )
)
# note = "J 3 /78"
)

species(name = "FeCl2(s)",
atoms = " Fe:1 Cl:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 7.112227100E+00, 1.108695300E-02,
-1.707274200E-05, 1.351581700E-08, -4.136503600E-12,
-4.360098500E+04, -2.899405500E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 950.00], [ 7.112227100E+00, 1.108695300E-02,
-1.707274200E-05, 1.351581700E-08, -4.136503600E-12,
-4.360098500E+04, -2.899405500E+01] )
)
# note = "J12/70"
)

```

```

species(name = "FeCl2(L)",
atoms = " Fe:1 Cl:2 ",
thermo = (
NASA( [ 950.00, 1000.00], [ 1.228886300E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-4.110982100E+04, -5.319305700E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 1.228886300E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-4.110982100E+04, -5.319305700E+01] )
)
# note = "J12/70"
)

species(name = "FeCL3(s)",
atoms = " Fe:1 Cl:3 ",
thermo = (
NASA( [ 200.00, 1000.00], [ -7.395568550E+00, 2.026084340E-01,
-8.445059230E-04, 1.592866020E-06, -1.079893210E-09,
-5.00144640E+04, 2.444509350E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 577.00], [ 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00] )
)
# note = "J 6/65"
)

species(name = "FeCL3(L)",
atoms = " Fe:1 Cl:3 ",
thermo = (
NASA( [ 577.00, 1000.00], [ 1.610312700E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-4.841352780E+04, -6.757589900E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 6000.00], [ 1.610312700E+01, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-4.841352780E+04, -6.757589900E+01] )
)
# note = "J 6/65"
)

species(name = "FeO(s)",
atoms = " Fe:1 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 5.319547500E+00, 2.209659100E-03,
1.072177500E-06, -2.792972900E-09, 1.332073300E-12,
-3.440716500E+04, -2.368603400E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 1650.00], [ 5.831648900E+00, 1.427515600E-03,
-9.320814300E-08, -6.599776300E-12, -2.251214300E-14,
-3.456690200E+04, -2.644699000E+01] )
)
# note = "J 6/65"
)

species(name = "FeO(L)",
atoms = " Fe:1 O:1 ",
thermo = (
NASA( [ 1650.00, 1000.00], [ 8.202248200E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00] )
)

```

```
# note = "J 6/65"
)
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 8.202248200E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-3.384861500E+04, -4.007912900E+01] )
)
# note = "J 6/66"
)
species(name = "Fe(OH)2(s)",
atoms = " Fe:1 O:2 H:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.009121800E+01, 4.452314100E-03,
4.066685500E-06, -4.009452500E-09, 2.394716400E-13,
-7.227768800E+04, -4.840033400E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 1500.00], [ 7.403180800E+00, 1.198174200E-02,
-1.495761100E-06, -5.052635900E-09, 2.003711100E-12,
-7.159226600E+04, -3.467326700E+01] )
)
# note = "J 6/66"
)
species(name = "Fe(OH)3(s)",
atoms = " Fe:1 O:3 H:3 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.411683600E+00, 3.268246200E-02,
-2.239381500E-05, 2.864679200E-09, 2.262232100E-12,
-1.027183400E+05, -2.133101400E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 1500.00], [ 8.022392600E+00, 1.642013500E-02,
-1.236937800E-07, -6.819283800E-09, 2.327690700E-12,
-1.032133600E+05, -3.793402000E+01] )
)
# note = "J 6/66"
)
species(name = "FeS(a)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.897762700E+01, -1.095428200E-01,
2.218601600E-04, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.499524200E+04, -7.812543500E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 411.00], [ 1.897762700E+01, -1.095428200E-01,
2.218601600E-04, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.499524200E+04, -7.812543500E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeS(b)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 411.00, 1000.00], [ 8.702850500E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.468973800E+04, -4.208210200E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 598.00], [ 8.702850500E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.468973800E+04, -4.208210200E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeS(c)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 598.00, 1000.00], [ 9.372417600E+00, 9.416205900E-04,
1.582986400E-05, 1.838088100E-08, -5.770706700E-12,
-1.458168500E+04, -4.514151600E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 1463.00], [ -2.683048300E+00, 3.676510400E-02,
-5.218227400E-05, 3.160717000E-08, -6.412604100E-12,
-1.149868400E+04, 1.6239912400E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeS(L)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 1463.00, 1000.00], [ 7.523280600E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.016423700E+04, -3.197093000E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 7.523280600E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.016423700E+04, -3.197093000E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeSO4(s)",
atoms = " Fe:1 S:1 O:4 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.505768400E+00, 3.702970100E-02,
-2.903353100E-05, 4.577858900E-09, 2.620208700E-12,
-1.141625000E+05, -1.522324100E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 2000.00], [ 1.160892900E+01, 1.380469700E-02,
-9.812638000E-06, 3.608781100E-09, -5.097627900E-13,
-1.161918600E+05, -5.647781700E+01] )
)
# note = "J 6/66"
)
species(name = "FeS2(s)",
atoms = " Fe:1 S:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.034566300E-01, 4.267468400E-02,
-8.403062600E-05, 7.630144100E-08, -2.543231600E-11,
-2.204592700E+04, -5.545639300E+00] ),
NASA( [ 1000.00, 1400.00], [ -8.851532000E+01, 3.274893100E-01,
-4.105743900E-04, 2.292814600E-07, -4.776441500E-11,
-4.651247600E+02, 4.417304500E+02] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "Fe2O3(s)",
atoms = " Fe:2 O:3 ",
```

```
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeS(c)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 598.00, 1000.00], [ 9.372417600E+00, 9.416205900E-04,
1.582986400E-05, 1.838088100E-08, -5.770706700E-12,
-1.458168500E+04, -4.514151600E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 1463.00], [ -2.683048300E+00, 3.676510400E-02,
-5.218227400E-05, 3.160717000E-08, -6.412604100E-12,
-1.149868400E+04, 1.6239912400E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeS(L)",
atoms = " Fe:1 S:1 ",
thermo = (
NASA( [ 1463.00, 1000.00], [ 7.523280600E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.016423700E+04, -3.197093000E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 7.523280600E+00, 0.000000000E+00,
0.000000000E+00, 0.000000000E+00, 0.000000000E+00,
-1.016423700E+04, -3.197093000E+01] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "FeSO4(s)",
atoms = " Fe:1 S:1 O:4 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.505768400E+00, 3.702970100E-02,
-2.903353100E-05, 4.577858900E-09, 2.620208700E-12,
-1.141625000E+05, -1.522324100E+01] ),
NASA( [ 1000.00, 2000.00], [ 1.160892900E+01, 1.380469700E-02,
-9.812638000E-06, 3.608781100E-09, -5.097627900E-13,
-1.161918600E+05, -5.647781700E+01] )
)
# note = "J 6/66"
)
species(name = "FeS2(s)",
atoms = " Fe:1 S:2 ",
thermo = (
NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 4.034566300E-01, 4.267468400E-02,
-8.403062600E-05, 7.630144100E-08, -2.543231600E-11,
-2.204592700E+04, -5.545639300E+00] ),
NASA( [ 1000.00, 1400.00], [ -8.851532000E+01, 3.274893100E-01,
-4.105743900E-04, 2.292814600E-07, -4.776441500E-11,
-4.651247600E+02, 4.417304500E+02] )
)
# note = "J 9/77"
)
species(name = "Fe2O3(s)",
atoms = " Fe:2 O:3 ",
```

```

thermo = (
  NASA( [ 300.00, 1000.00], [ -7.703784300E+00, 1.364747100E-01,
    -3.290565500E-04, 3.815047800E-07, -1.631028500E-10,
    -1.008007600E+05, 2.529208500E+01] ),
  NASA( [ 1000.00, 2500.00], [ 4.049753000E+01, -4.613159600E-02,
    3.182640600E-05, -8.922633100E-09, 8.465541700E-13,
    -1.131762700E+05, -2.163508800E+02] )
)
# note = "J 6/65"
)

species(name = "Fe2S3O12(s)",
  atoms = " Fe:2 S:3 O:12 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 1.111695500E+01, 8.370677800E-02,
      -4.136507500E-05, -2.527922200E-08, 2.104143500E-11,
      -3.172978200E+05, -4.928875000E+01] ),
    NASA( [ 1000.00, 2000.00], [ 3.911443800E+01, 1.179632700E-02,
      -3.387101400E-08, -2.297039900E-09, 6.410198600E-13,
      -3.247826200E+05, -1.940042900E+02] )
  )
# note = "J 6/66"
)

species(name = "Fe3O4(s)",
  atoms = " Fe:3 O:4 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 1000.00], [ 3.619814800E+01, -1.743797600E-01,
      5.247567300E-04, -5.423821900E-07, 1.799620200E-10,
      -1.413873000E+05, -1.555668300E+02] ),
    NASA( [ 1000.00, 5000.00], [ 2.413372000E+01, 4.159222600E-05,
      -2.633149200E-08, 6.603509400E-12, -5.692468000E-16,
      -1.412105200E+05, -1.200641200E+02] )
  )
# note = "J 6/65"
)

species(name = "Fe2",
  atoms = " Fe:2 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 995.04], [ 3.432234560E+00, 4.017636760E-003,
      -5.960816180E-006, 3.975720030E-009, -9.960716940E-013,
      8.507023660E+004, 1.022521550E+001] ),
    NASA( [ 995.04, 5000.00], [ 4.418561350E+00, 6.262501870E-005,
      -1.374356670E-008, 1.303103350E-012, -4.243142840E-017,
      8.487345650E+004, 5.469185120E+000] )
  ),
  note = "from Green 2007"
)

species(name = "Fe3",
  atoms = " Fe:3 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 995.04], [ 3.850984630E+00, 1.775716920E-002,
      -3.601937580E-005, 3.088551260E-008, -9.529718980E-012,
      1.123892870E+005, 1.541056830E+001] ),
    NASA( [ 995.04, 5000.00], [ 6.138784100E+00, 1.479520370E-003,

```

```

-8.070566310E-007, 1.420945050E-010, -8.769806910E-015,
1.122845370E+005, 6.146067370E+000] )
),
note = "from Green 2007"
)

species(name = "Fe4",
  atoms = " Fe:4 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 995.04], [ 3.795789360E+00, 3.766547350E-002,
      -7.913231110E-005, 6.907842610E-008, -2.152643130E-011,
      1.364243610E+005, 1.749596540E+001] ),
    NASA( [ 995.04, 5000.00], [ 8.318531110E+00, 2.839546890E-003,
      -1.541538760E-006, 2.824525780E-010, -1.804324630E-014,
      1.363483070E+005, -1.605932600E-001] )
  ),
  note = "from Green 2007"
)

species(name = "FeCO",
  atoms = " Fe:1 C:1 O:1 ",
  thermo = (
    NASA( [ 300.00, 995.04], [ 3.408582960E+00, 1.310118120E-002,
      -2.099556910E+000, 1.595659480E-008, -4.555299640E-012,
      3.115616770E+004, 8.306692750E+000] ),
    NASA( [ 995.04, 5000.00], [ 5.624627350E+00, 1.940372010E-003,
      -7.754130650E-007, 1.343637960E-010, -8.459659750E-015,
      3.082666560E+004, -1.813101440E+000] )
  ),
  note = "from Green 2007"
)

```


Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Datenschutzgründen nicht enthalten.

Publikationen

1. Salem, M., Staude, S., Bergmann, U., Atakan, B. (2010): Heat flux measurements in stagnation point methane/air flames with thermographic phosphors, Experiments in Fluids, Experiments in Fluids: 1-11
2. Staude, S., Atakan, B. (2009): An Investigation of Equilibrium Iron Thermochemistry in Flames, The Open Thermodynamics Journal, Vol 3: 42-46
3. Staude, S., Hecht, C., Wlokas, I., Schulz, C., Atakan, B. (2009): Experimental and numerical investigation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ addition to a laminar premixed hydrogen/oxygen/argon flame, Zeitschrift für Physikalische Chemie 223 (4-5): 639-649
4. Tian, K., Li, Z.S., Staude, S., Li, B., Sun, Z.W., Lantz, A., Aldén, M., Atakan, B. (2009): Influence of ferrocene addition to a laminar premixed propene flame: Laser diagnostics, mass spectrometry and numerical simulations, Proceedings of the Combustion Institute 32 (1): 445-452

5. Staude, S., Atakan, B. (2009): A theoretical investigation of iron thermochemistry in flames, Proceedings of the 4th European Combustion Meeting
6. Wlokas, I., Staude, S., Hecht, C., Atakan, B., Schulz, C. (2009): Measurement and simulation of Fe-atom concentrations in premixed Fe(CO)₅-doped low-pressure H₂/O₂ flames, Proceedings of the 4th European Combustion Meeting